

Herstellung von Ionen- und Temperatur-responsiven Membranen mittels kontrollierter Copolymerisationsmethoden

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Martyna Gajda

geboren am 16.07.1987 in Königshütte

Lehrstuhl für Technische Chemie II
der
Universität Duisburg-Essen

März 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2013 bis März 2017 am Lehrstuhl der Technischen Chemie II der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Prof. Dr. Eckart Hasselbrink

Vorsitzender: Prof. Dr. Sebastian Schlücker

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2017

Danksagung

Besonders danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht für die Bereitstellung des Themas, die geduldigen und hilfreichen Diskussionen, sowie für die wertvollen Anregungen. Des Weiteren schätze ich das Vertrauen, was er mir entgegen brachte, sowie die Unterstützung und Motivation.

Zudem möchte ich Herrn Prof. Dr. Eckart Hasselbrink herzlich für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur danken.

Weiterhin danke ich:

- Najib Sabbagh und Patrick May für die Unterstützung im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten.
- Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die freundliche Arbeitsatmosphäre. Besonders Dr. Jackelyn Aragón-Gomez, Inge Danielzik, Tobias Kallweit, Claudia Schenk und Roswitha Nordmann-Silberg für die organisatorische und technische Unterstützung.
- Herrn Dr. Crispin Amiri Naini und Marc Thomas für die gute Kooperation sowie die anregenden Diskussionen.
- Herrn Prof. Yamaguchi und seinem Arbeitskreis für die freundliche Aufnahme und Unterstützung während meines Forschungsaufenthalts am Tokyo Institute of Technology.
- Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die finanzielle Unterstützung während des Forschungsaufenthalts in Tokio.

Des Weiteren danke ich allen, die mich fachlich aber auch persönlich unterstützt haben und so zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Besonders danke ich meinen Eltern und meiner Familie für die moralische Unterstützung. Vor allem aber danke ich meinem Mann Daniel für seinen bedingungslosen Rückhalt und seine tatkräftige Unterstützung. Mit seinem Optimismus, der Ruhe und Geduld begleitete er mich stets auch durch schwierige Zeiten und trug somit auch wesentlich zum Erfolg der Arbeit bei.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Abkürzungsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen.....	4
2.1 Stimuli-resposive Materialien	4
2.1.1 Polyzwitterionen	4
2.1.2 PNIPAAm-basierte Polymere	7
2.2 Architekturen von Polymeren	9
2.2.1 Hydrogele	9
2.2.2 Polymerbürsten	11
2.2.3 Copolymere	13
2.3 Synthese.....	14
2.3.1 Freie radikalische Polymerisation	14
2.3.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation	17
2.3.3 Copolymerisation.....	22
2.4 Membranen.....	27
2.4.1 Allgemeines.....	27
2.4.2 Funktionalisierung	29
3. Ziel und Aufgaben.....	32
4. Ergebnisse.....	36
4.1 Synthese von Hydrogelen mittels UV-Polymerisation.....	36
4.1.1 Synthese mittels Standardinitiator	36
4.1.1.1 Ausbeute des Hydrogels und Gehalt des Zwitterions	37
4.1.1.2 Rheologische Untersuchungen	39
4.1.1.3 ATR-IR Spektrum.....	40
4.1.2 UV/VIS-Spektrum	41
4.1.3 Vergleich verschiedener Photoinitiatoren.....	42
4.1.3.1 Umsatz.....	43
4.1.3.2 Rheologische Untersuchungen	45
4.1.3.3 IR-Spektren.....	47

4.1.3.4 REM-Aufnahmen der Gele	48
4.1.4 Copolymerisationsparameter	49
4.1.5 Quellungsverhalten der Gele	52
4.2 Pore-filling mittels UV-Polymerisation	57
4.2.1 Synthese	58
4.2.2 Porengrößenverteilung mittels PMI.....	59
4.2.3 REM-Bilder der modifizierten Membran	60
4.2.4 Responsivität.....	61
4.3 Synthese von Gelen mittels Redoxpolymerisation.....	63
4.3.1 Ausbeute des Hydrogels und Gehalt des Zwitterions.....	63
4.3.2 Rheologische Untersuchungen.....	64
4.3.3 IR-Spektrum	66
4.4 Pore-filling mittels redoxinitiiert Polymerisation	67
4.4.1 Synthese	67
4.4.2 Responsivität.....	70
4.5 Modifizierung von PET80-Membranen mit gepfropften Diblockstrukturen	74
4.5.1 Synthese in verschiedenen Lösungsmitteln	74
4.5.2 Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit	76
4.5.3 Variation der Schichtdicke	77
4.6 Responsivität der Membranen mit gepfropften Diblock-Strukturen	78
4.6.1 Permeabilitätsmessungen unter Variation der Ionen und der Temperatur	78
4.6.2 Permeabilitätsmessungen mit verschiedenen Salzlösungen.....	81
4.6.3 Permeabilität bei unterschiedlichen Schichtdicken.....	82
4.6.4 Diffusionsexperimente	83
4.7 Modifizierung von PET80-Membranen mit cogepfropfter Struktur	85
4.7.1 Pfropfung einer Membran mit immobilisierten Brominitiatorgruppen	86
4.7.2 Immobilisierung von Chloralkyl- und Bromalkylgruppen als Initiator.....	87
4.7.3 Pfropfung einer Membran mit immobilisierten Chlor- und Brominitiatorgruppen....	88
4.8 Permeabilitäten der Membranen mit cogepfropfter Struktur	89
4.8.1 Pfropfung ausgehend von Bromalkylgruppen	89
4.8.2 Pfropfung ausgehend von Bromalkyl- und Chloralkylgruppen.....	91
4.9 Modifizierung von PET400-Membranen mittels Plasma induzierter Polymerisation.....	92
4.10 Responsivität der gepfropften PET400-Membranen.....	95
5. Diskussion.....	97
5.1 PNIPAAm-co-Polyzwitterion Hydrogele und Membranmodifikation via Pore-filling	97

5.1.1	Synthese von PNIPAAm-co-Polyzwitterion Gelen mittels UV-Polymerisation	97
5.1.1.1	Einfluss verschiedener Parameter bei Verwendung von Darocur® 1173	97
5.1.1.2	Auswahl eines geeigneten Photoinitiators	99
5.1.1.3	Vergleich verschiedener Initiatoren	101
5.1.2	Synthese von PNIPAAm-co-PSPE Gelen mittels Redoxpolymerisation.....	102
5.1.3	Bewertung der Copolymerisation.....	104
5.1.4	Modifikation von PET1000-Membranen mittels Pore-filling	105
5.1.4.1	Synthese mittels Photopolymerisation.....	105
5.1.4.2	Synthese mittels Redoxpolymerisation.....	106
5.1.5	Responsivität auf Temperatur und Ionen	107
5.1.5.1	PNIPAAm-co-Polyzwitterion Gele	107
5.1.5.2	Via Photopolymerisation modifizierte Membranen.....	110
5.1.5.3	Via Redoxpolymerisation modifizierte Membranen.....	112
5.2	Modifizierung von PET80-Membranen mittels Pfropfung via ATRP	115
5.2.1	Synthese von gepfropften Diblock-Strukturen.....	115
5.2.2	Responsivität der Membranen mit gepfropfter Diblock-Struktur	119
5.2.2.1	Einfluss von Ionenkonzentration und Temperatur	119
5.2.2.2	Einfluss der Schichtdicke	123
5.2.3	Synthese von cogepfropften Strukturen.....	125
5.2.3	Responsivität der cogepfropften Strukturen.....	127
5.3	Mittels Plasma induzierter Polymerisation modifizierte PET400-Membranen	129
5.4	Einfluss der Struktur und Architektur auf die Responsivität von Membranen.....	132
6.	Experimenteller Teil	137
6.1.	Synthese der gepfropften Membranen	137
6.1.1	Vorfunktionalisierung	137
6.1.2	Oxidative Hydrolyse.....	137
6.1.3	Aktivierung und Aminierung	138
6.1.4	Initiatorimmobilisierung	138
6.1.5	Reinigung von PNIPAAm.....	139
6.1.6	Reinigung von Me ₆ Tren	139
6.1.7	Durchführung der ATRP mit NIPAAm	139
6.1.8	Durchführung der ATRP mit SPE	140
6.1.9	Durchführung der Plasma induzierten Polymerisation (PIGP).....	141
6.2	Herstellung der Gele	142
6.3	Modifizierung mittels Pore-filling.....	143

6.3.1 Vormodifizierung.....	143
6.3.2 Pore-filling	143
6.4 Charakterisierung der modifizierten Membranen und der Gele	144
6.4.1 Permporometrie.....	144
6.4.2 Gravimetrische Ermittlung des Funktionalisierungsgrades.....	144
6.4.3 Permeabilitätsmessungen	145
6.4.4 Diffusionsmessungen	146
6.4.5 Ultrafiltrationsmessungen	147
6.4.6 Bestimmung des Quellungsgrads.....	147
6.4.7 Umsatzbestimmung.....	148
6.4.8 Elementaranalyse.....	148
6.4.9 Rheologiemessungen	148
6.4.10 Rasterelektronenmikroskopie	149
6.4.11 ATR-IR-Spektroskopie.....	149
7. Schlussfolgerung.....	150
8. Literatur	154
9. Anhang.....	162
9.1 Zusätzliche Abbildungen	162
9.2 Abbildungsverzeichnis	166
9.3 Publikationsliste	171
9.5 Erklärung	173

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Membranen entwickelt, die ihre Porengröße in Abhängigkeit zur Ionenart und -konzentration sowie zur Temperatur verändern. Die Tatsache, dass solche Membranen ihre Poren selbständig in Abhängigkeit der äußeren Stimuli öffnen und schließen können, könnte zu zahlreichen Anwendungen führen. Beispielsweise könnten solche Membranen in der Sensortechnik zur Detektion von bestimmten Ionen, in der Medizin zur kontrollierten Freisetzung bestimmter Stoffe wie Medikamente, oder generell als neue funktionelle Materialien eingesetzt werden.

Für die Herstellung derartiger Membranen wurden PET-Kernspurmembranen mit zwei verschiedenen Polymeren modifiziert. Bei dem einen Polymer handelt es sich um das sehr bekannte Temperatur-responsive Poly(N-isopropylacrylamid (PNIPAAm), welches eine LCST bei 32 °C aufweist. Bei dem anderen handelt es sich um das Polyzwitterion Poly(N,N-dimethyl-N-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium betain) (PSPE), welches mit einer Volumenveränderung auf die Abwesenheit von Ionen reagiert.

Für die Postmodifikation wurden mittels verschiedener Syntheserouten unterschiedliche Architekturen hergestellt, welche auf ihre Responsivität bezüglich Temperatur und Ionen untersucht worden sind. Zum einen wurden die Membranporen mit statistischen Hydrogelen aus PNIPAAm und PSPE mittels reaktivem Pore-filling gefüllt. Als Polymerisationstechnik wurde hierbei die freie radikalische Polymerisation verwendet, wobei sich herausstellte, dass die redoxinitiierte Polymerisation zu einer besseren Copolymerisierbarkeit und reproduzierbareren Ergebnissen führte, als die photoinitierte Polymerisation. Bei Membranen, die mit statistischem Hydrogel gefüllt waren, zeigte sich, dass mit zunehmendem zwitterionischen Anteil im Gel die Temperatur-Sensitivität verloren ging, während mit zunehmendem Temperatur-responsiven Anteil die Ionen-Sensitivität stark abnahm. Dementsprechend wurden die Membranporen mit einem Homopolymer wie PNIPAAm bzw. PSPE gepfropft, während das jeweils andere Polymer als Hydrogel in die Poren eingearbeitet wurde. Bei diesen Membranen konnte sowohl eine starke Temperatur- als auch Ionen-Responsivität beobachtet werden. Teilweise zeigten derartige Membranen sogar eine stärkere Sensitivität auf

Temperatur als jene, die nur mit reinem PNIPAAm-Gel gefüllt waren, was auf die besondere Architektur zurückgeführt werden kann.

Bei der anderen Syntheseroute wurden die Porenwände mit Bürsten aus PSPE und PNIPAAm mittels ATRP gepfropft. Dabei wurden zum einen die Bürsten in einer Blockstruktur, bei der ein Block auf dem anderen aufgepfropft wurde und zum anderen in einer cogeopfropften Struktur angeordnet, bei der die beiden Homopolymerketten nebeneinander an den Porenwänden gepfropft waren. Es wurde deutlich, dass in beiden Fällen ein langsames und somit gut kontrolliertes Wachstum wichtig für die Einstellung der Eigenschaften der Membran, sowie für weitere Reaktionen ist, weshalb zunächst die Syntheseparameter eingestellt wurden. Mit diesen Syntheseparametern konnte eine Diblockstruktur aus PNIPAAm und PSPE mit verschiedenen Funktionalisierungsgraden effizient gepfropft werden. Die so erhaltenen PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membranen reagierten sowohl auf Ionen, als auch auf Temperatur mit einer Änderung des Porendurchmessers. Bei hohen Temperaturen kollabierte der PNIPAAm Block, während der PSPE-Block durch die Zugabe von Ionen expandierte, was mittels Permeabilitäts- und Diffusionsmessungen von Dextranen nachgewiesen wurde. Auf diese Weise konnte der Porendurchmesser der Membran gezielt eingestellt werden.

Ebenfalls gelang es durch gezielte Vormodifizierung eine Membran mit cogeopfropfter Struktur herzustellen, bei der PSPE- und PNIPAAm-Bürsten nebeneinander an der Membranoberfläche angebracht waren. Diese sollte ihre Poren nur dann öffnen, wenn beide Stimuli, Ionen und Temperatur, vorhanden sind. Allerdings führte eine Änderung der Ionenkonzentration nur zu geringen Permeabilitätsänderungen, was damit erklärt werden konnte, dass die PSPE-Ketten wesentlich kürzer sind, als die PNIPAAm-Ketten und die Eigenschaften der Membran daher vor allem von diesen bestimmt werden.

Mittels PIGP-Methode wurden zudem statistische Copolymerbürsten an die Porenwände einer PET-Membran gepfropft. Mit dieser Struktur wurden sehr hohe Schalteffekte bei einer Änderung der Temperatur erreicht, was auf die hohe Polydispersität der Ketten zurückgeführt werden kann. Allerdings zeigten die mittels PIGP modifizierten Membranen eine geringe Reproduzierbarkeit, so dass sich unterschiedliche Permeabilitätsergebnisse für verschiedene Membranen ergaben,

was die Wichtigkeit einer guten Kontrolle der Wachstumsgeschwindigkeit während der Pfropfung von Polymerbürsten bestätigt.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AES	Augerelektronenspektroskopie
APS	Ammonium persulfat
ATR	Abgeschwächte Totalreflektion (engl. attenuated total reflection)
ATRP	Atomtransferradikalpolymerisation
-b-	block
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Bpy	Bipyridin
DC	Vernetzeranteil (engl.:degree of crosslinking)
DG	Pfropffunktionalisierungsgrad (engl.: degree of graft functionalization)
DMF	Dimethylformamid
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
-g-	graft
GC	Gaschromatographie
LCST	Untere kritische Lösungstemperatur (engl.: lower critical solution temperature)
M	Monomer
MBAAm	N,N'-Methylenebis(acrylamid)
Me ₆ TREN	Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin
MF	Mikrofiltration
MilliQ	Reinstwasser
NIPAAm	N-Isopropylacrylamid
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)
PAA	Polyacrylsäure
PDMAEMA	Poly-2-(dimethylamino)ethyl methacrylat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PET1000 (80,400)	PET-Kernspurmembran mit einem nominellen Porendurchmesser von 100 nm (80 nm, 400 nm)
PIGP	Plasma induzierte Polymerisation (engl.:Plasma Induced Graft polymerization)
PMDTA	Pentamethyldiethylentriamin
PMI	Permporometrie
PNIPAAm	Poly(N-Isopropylacrylamid)

PSPE	Poly(N,N-dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl-N-(3sulfopropyl)ammoniumbetain)
PSPP	Poly(N,N-dimethyl-N-(2-methacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl)ammonium betain)
PtBA	Poly(tert.-butylacrylat)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SDS	Natriumlaurylsulfat
SI-ATRP	Oberflächen-initiierte Atomtransferradikalpolymerisation (engl.: surface-initiated atom transfer radical polymerization)
SPE	N,N-Dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)ammoniumbetain
SPP	N,N-Dimethyl-N-(2-methacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl)ammonium betain
TEMED	N,N,N',"-Tetramethyl-ethylenediamin
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (engl.: total organic carbon)
UCST	Obere kritische Lösungstemperatur (engl.: upper critical solution temperature)
UF	Ultrafiltration
UV-Vis	Ultravioletes-sichtbares (engl.: visible) Licht
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: x-ray photon spectroscopy)
α -Br	α -Bromisobutyrylbromid

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist das Interesse an Stimuli-responsiven Materialien stark gewachsen, was wohl mit ihren einzigartigen Eigenschaften und der damit verbundenen breiten Anwendungspalette zu erklären ist. Stimuli-responsive Materialien können durch Einwirkung eines äußeren Stimuli schnell ihr Volumen sowie ihre Oberflächeneigenschaften verändern. Bei den Stimuli kann es sich beispielsweise um eine Änderung der Temperatur, des Lichts, des pH-Wertes, des magnetischen Feldes oder auch dem Vorhandensein spezieller Moleküle oder Ionen, handeln. Ebenfalls können bestimmte Materialien auf zwei oder sogar mehr Stimuli mit einer Änderung der Eigenschaften reagieren. Grundsätzlich finden sie ein breites Anwendungsfeld und bieten einzigartige Möglichkeiten. Häufig werden sie zur kontrollierten Freisetzung bestimmter Stoffe, für responsive Beschichtungen, in Sensoren, zur kontrollierten Adsorption oder als geprägte Materialien mit spezifischer Wiedererkennung bestimmter Moleküle, angewendet. Eine besondere Materialklasse sind Stimuli-responsive Membranen. Diese können entweder aus einem Stimuli-responsiven Material hergestellt sein oder mittels Postmodifikation nachträglich funktionalisiert werden. Meist wird die Postmodifikation für poröse Membranen und das Stimuli-responsive Membranmaterial für dichte Membranen, verwendet. Eine Änderung des Stimuli bewirkt dabei eine veränderte Permeabilität, Selektivität der Membran und veränderte Oberflächeneigenschaften [1]. Zwar wurde schon vielfach von Stimuli-reponsiven Membranen mittels Pfropfung berichtet, meistens handelte es sich dabei aber um Membranen mit Poren größer als 400 nm. In dieser Arbeit werden Ultrafiltrationsmembranen (Poren kleiner als 100 nm) mit einem Copolymer aus PNIPAAm und einem Polyzwitterion modifiziert, so dass eine Responsivität auf Temperatur und Ionen erreicht wird. Als Polymerisationstechnik wird die ATRP-Technik (atom transfer radical polymerization) verwendet, da sie eine hohe Kontrolle der Polymerlänge und auch die Synthese verschiedener Architekturen wie diblock- und Multiblockstrukturen ermöglicht. Friebe und Ulbricht stellten bereits Temperatur-responsive Membranen durch Pfropfung von PNIPAAm mittels ATRP Technik her. Dabei handelte es sich um PET-Kernspurmbranen mit einer Porengröße von 700 nm, deren Permeabilität durch Einstellung der Temperatur gesteuert werden konnte. Oberhalb der LCST, welche für PNIPAAm 32 °C beträgt, lagen die Bürsten in einem kollabierten Zustand vor, so dass sich die Poren in einem geöffneten Zustand

befanden. Unterhalb der LCST quollen die Polymerbürsten wieder auf, wodurch die Poren sich verkleinerten [2]. Frost und Ulbricht zeigten, dass unter gut kontrollierten Reaktionsbedingungen auch die Pfropfung von Ultrafiltrationsmembranen mittels ATRP möglich ist. Sogar die Länge der Polymerketten konnte mithilfe der Reaktionszeit recht genau eingestellt werden. Zudem zeigten sie, dass nicht nur die Wasserpermeabilität mittels Temperatur geändert werden kann sondern auch der Rückhalt von Siliziumnanopartikeln [3]. Yang und Ulbricht berichteten hingegen über Ionen-responsive Mikrofiltrationsmembranen, welche mittels Pfropfung des Zwitterions PSPE erzeugt worden sind. Diese ließen ihre Porengröße in Abhängigkeit der Ionenart und-konzentration steuern [4]. Zudem wurde vielfach von der Pfropfung von Diblockcopolymeren berichtet was zu dualresponsiven Membranen führte. Beispielsweise wurde eine Temperatur- und pH-responsive Membran erzeugt, indem PNIPAAm als erster Block und PAA (Polyacrylsäure) als zweiter Block [5] bzw. umgekehrt gepfropft worden ist [6]. In dieser Arbeit werden Ionen- und Temperatur-responsive Membranen zum einen durch Erzeugung einer Diblockcopolymer Struktur erreicht. Zum anderen wird eine cogeopfropfte Struktur angewendet werden von der noch nicht viel berichtet worden ist. Bei dieser sind beide Polymere nebeneinander auf der Oberfläche gepfropft. Die erfolgreiche Herstellung der Strukturen sowie die Responsivität werden anhand verschiedener Charakterisierungsmethoden wie der Gravimetrie, Permeabilitäts- oder Diffusionsmessungen nachgewiesen.

Neben der Pfropfung werden auch Ionen- und Temperatur-sensitive Membranen mittels reaktivem Pore-filling hergestellt. Adrus und Ulbricht füllten die Poren von PET-Kernspurmbranen mit Poren von 200 bis 5000 nm mit PNIPAAm-Hydrogelen aus. Sie zeigten, dass der Fluss und die Selektivität durch die Maschengröße des Hydrogelnetzwerks bestimmt werden [7]. Diese lässt sich nicht nur durch die Wahl der Synthesebedingungen, sondern auch durch die Temperatur bestimmen. Bei einer Temperatur oberhalb der LCST kollabiert das Gel und die Maschen im Netzwerk vergrößern sich, so dass der Fluss durch die Membran steigt. Grundsätzlich lassen sich auch Copolymerhydrogele aus zwei verschiedenen Komponenten herstellen. Es ist bereits bekannt, dass ein Copolymerhydrogel aus PNIPAAm und einem Polyzwitterion mit einer Volumenänderung sowohl auf Temperatur als auch auf Ionen reagiert [8]. Daher sollte zunächst die Synthese solcher Bulkhydrogele untersucht und optimiert werden. Dabei wurde die photo- und redoxinitiierte Polymerisation verwendet. Anschließend wurden die Gele mittels

Quellungsmessungen auf ihre Responsivität hin untersucht. Die aus der Synthese der Bulkhydrogele gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend auf das Pore-filling übertragen. Die Responsivität dieser Membranen wurde ebenfalls mittels Permeabilitäts- und Diffusionsmessungen überprüft. Neben Membranen, die mit statistischen Gelen gefüllt worden sind, wurden auch Membranen zunächst mit einem Polymertyp gepfropft und anschließend mit einem Gel aus dem anderen Polymer gefüllt. Solche Membranen mit interpenetrierenden Ketten in ein Gel, zeigten andere Eigenschaften als die, die mit einem statistischen Gel gefüllt waren.

Zuletzt werden die unterschiedlichen Modifizierungstypen miteinander verglichen und ihre typischen Eigenschaften herausgestellt.

2. Grundlagen

2.1 Stimuli-responsive Materialien

2.1.1 Polyzwitterionen

Bei Polyelektrolyten handelt es sich um wasserlösliche Polymere, welche positive, negative oder auch beide Ladungen an einer Seiten- oder Hauptkette, tragen. Letzteres wird als Polyzwitterion bezeichnet. Diese werden in Polyampholyte und Polybetaine unterschieden (siehe Abb. 2.1). Polyampholyte besitzen die kationische und anionische Ladung innerhalb verschiedener Monomereinheiten. Hingegen besitzen Polybetaine, auf denen das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt, beide entgegengesetzte Ladungen innerhalb einer Monomereinheit [9].

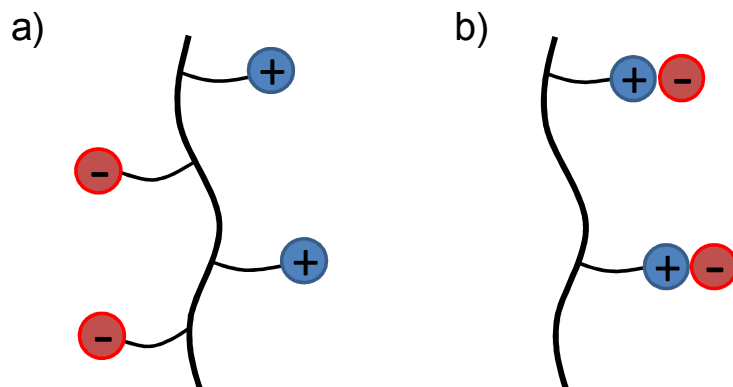


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von Polyzwitterionen: a) Polyampholyte, die die Ladungen an verschiedenen Monomereinheiten tragen; b) Polybetaine, die positive und negative Ladung innerhalb einer Monomereinheit besitzen

Die am häufigsten beschriebenen Polybetaine sind Sulfobetaine, Carboxybetaine und Phosphobetaine, wobei diese nach ihrer anionischen Einheit benannt werden. Polyelektrolyte im allgemeinen sind dafür bekannt mit einer Änderung ihrer Eigenschaften auf externe Stimuli wie pH [10], Temperatur [11, 12] oder die Zugabe von niedermolekularen Elektrolyten zu reagieren [13]. Dabei bestimmt die geladene Einheit hauptsächlich die Eigenschaften eines Polyelektrolyten. So bleiben Sulfobetaine über einen weiten pH-Bereich stabil [14], während Carboxybetaine ihre Struktur verändern, da die Carboxygruppe bei Senkung des pH-Wertes protoniert wird [15]. In Gegenwart von Ionen zeigen geladene Polyelektrolyte und Zwitterionen ein gegensätzliches Verhalten. Die geladenen Gruppen der Polyelektrolyte stoßen sich gegenseitig ab, was zu einer Expansion der Ketten führt. Bei Ionenzugabe werden die geladenen Gruppen von ihren Gegenionen abgeschirmt, so dass die

Coulomb-Abstoßung verhindert wird und es zum Kollabieren der Polymerketten kommt. Dies wird als Polyelektrolyteffekt bezeichnet. Bei Polyzwitterionen hingegen führt die Anwesenheit von Ionen zu einer Kettenexpansion, was als Anti-Polyelektrolyteffekt bezeichnet wird. Dies kann mit der Anziehung der positiv und negativ geladenen Gruppen innerhalb der Polymere erklärt werden, da aufgrund der Anziehung Knäuel entstehen, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Da in Gegenwart von Ionen die Ladungen nun abgeschirmt werden, expandieren die Ketten.

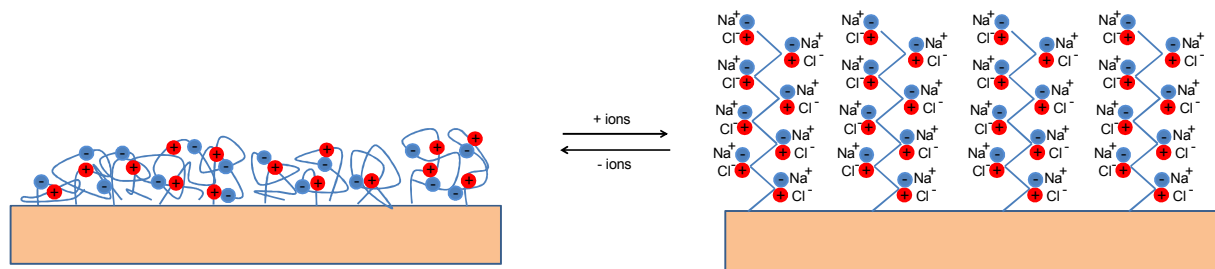


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Anti-Polyelektrolyteffekts

Die Stärke des Anti-Polyelektrolyteffekts wird im Wesentlichen von der Konzentration und der Art der Ionen bestimmt. Nach der Theorie von Collins werden vorzugsweise Ionenpaare zwischen Ionen mit ähnlicher Ladungsdichte ausgebildet [16]. Zudem wurde beobachtet, dass der Anti-Polyelektrolyteffekt der Hofmeister Reihe folgt, welche in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Bereits im Jahr 1887 beobachtete Franz Hofmeister, dass bestimmte Ionen zu einem unterschiedlich starken Aussalzen von Proteinen führen [17]. Dementsprechend unterteilte er Ionen in chaotrop und kosmotrop. Die Kosmotropen führen zu einem starken Aussalzen während die Chaotropen keine bis sogar eine stabilisierende Wirkung auf Proteine haben. Die Ionen sind ihrer chaotropen bzw. kosmotropen Wirkung entsprechend in der Hofmeister Reihe angeordnet, welche in Abbildung 2.3 gezeigt wird.

Anionen:	$\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{SCN}^- < \text{Cl}_3\text{CCOO}^-$
Kationen:	$\text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$
	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="width: 100%; border-bottom: 2px solid black; position: relative;"> Kosmotrop Chaotrop </div> <div style="margin-left: 10px;">→</div> </div>

Abbildung 2.3: Hofmeister Reihe: Von links nach rechts nimmt die chaotrope Wirkung der Ionen zu

Der Ursache des Hofmeister-Effekts ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Lange wurde davon ausgegangen, dass Ionen Einfluss auf die Struktur des Wassers haben und die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen entweder begünstigen oder

schwächen [16]. Mittlerweile lassen viele Forschungsarbeiten Zweifel an dieser Theorie aufkommen und lassen vermuten, dass die Erklärung für den Hofmeister Effekt viel komplexer ist [18]. Einige Arbeiten deuten darauf hin, dass möglicherweise die Fähigkeit der Ionen in die Proteinstruktur einzudringen, für die unterschiedliche Wirkung der Salze verantwortlich ist [19, 20]. Die Temperatur hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Bildung von Ionenpaaren. Mit zunehmender Temperatur werden die Wechselwirkungen zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen geschwächt, so dass die Polymerketten expandieren können. Unterhalb einer bestimmten Temperatur hingegen kommt es zu einer starken inter- und intramolekularen Anziehung zwischen den ionischen Gruppen und somit zu einem Kollabieren der Ketten. Diese Temperatur wird als Upper Critical Solution Temperature (UCST) bezeichnet und markiert die Temperatur unterhalb welcher sich das Polymer nicht mehr lösen lässt. Bei Poly(sulfobetain methacrylat) liegt diese etwa bei 20 °C. Allerdings wird sie stark von der Polymerstruktur wie Molmasse und Vernetzungsgrad sowie von der Ionenkonzentration beeinflusst [21-23].

Polyzwitterionen lassen sich generell entweder durch Polymerisation von Zwitterionen oder durch Postmodifikation von Precursorpolymeren herstellen [13]. Ein Beispiel für so eine Postmodifikation ist die Betainisierung des Polymers Poly-2-(dimethylamino)ethyl methacrylat (PDMAEMA) bei der das Zwitterion Poly-N,N-dimethyl-N-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium betain (PSPE) entsteht. Diese vielfach beschriebene Syntheseroute ist schematisch in Abbildung 2.4 skizziert. Ein Nachteil gegenüber der direkten Polymerisation von Zwitterionen ist ein womöglich nicht vollständiger Umsatz des Precursormoleküls zum Zwitterion [24-26]. Anwendung finden Polyzwitterionen in zahlreichen Prozessen wie beispielsweise in der Abwasserbehandlung zur Entfernung von Schwermetallen, in der Papierindustrie zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit von Papier oder im Erdölbereich zur Veränderung der rheologischen Eigenschaften. Aufgrund ihres geringen Gefährdungspotentials finden sie ebenfalls Anwendung in der Kosmetikindustrie und im medizinischen Bereich [27].

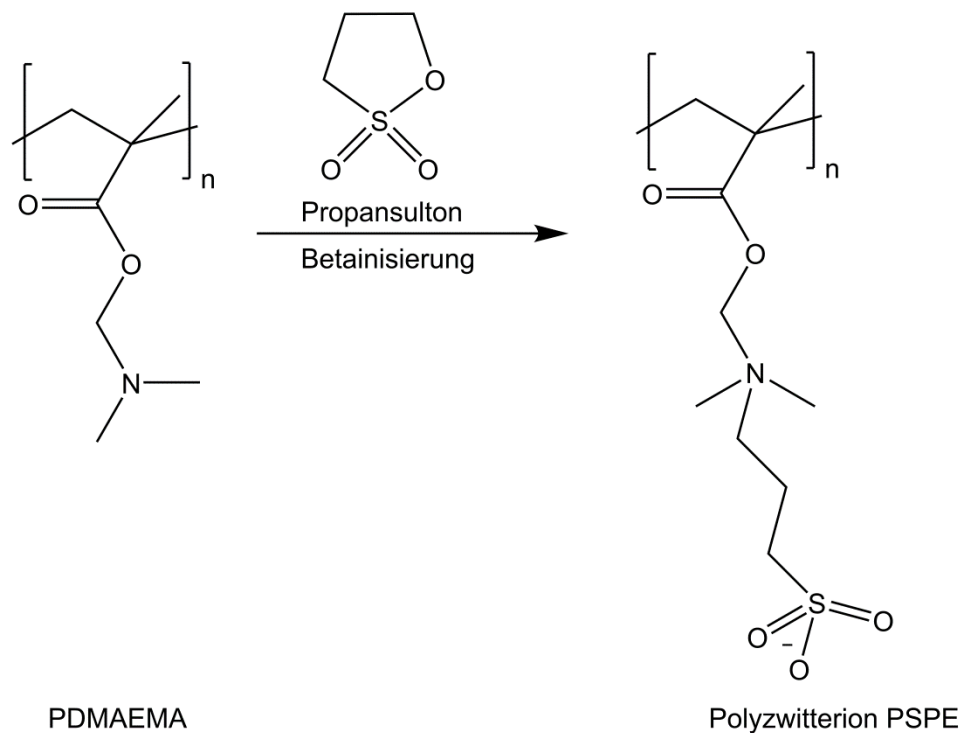


Abbildung 2.4: Synthese des Polyzwitterions PSPE durch Betainisierung des Polymers PDMAEMA

2.1.2 PNIPAAm-basierte Polymere

PNIPAAm-basierte Polymere sind im Allgemeinen Stimuli-responsiv, d.h. sie verändern ihre Form bei einer Veränderung der Umgebung. Dabei reagiert PNIPAAm hauptsächlich auf Veränderungen der Temperatur. Bei Überschreitung der LCST (Lower Critical Solution Temperature) setzt eine temperaturinduzierte Phasenseparation (TIPS) zwischen dem Polymer und Wasser ein. Dabei wird das von PNIPAAm gebundene Wasser freigesetzt, so dass es zum Kollabieren der Bürsten und somit zur Abnahme der Schichtdicke kommt. Der Phasenübergang wird dadurch ermöglicht, dass PNIPAAm aus einem hydrophoben und hydrophilen Teil besteht. Die hydrophilen Amidgruppen bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser aus, was zu einer Stabilisierung des Systems und zur Herabsetzung der freien Enthalpie führt. Gleichzeitig werden Wassermoleküle in einer Käfigstruktur um die hydrophoben Isopropylgruppen angeordnet, was zu einer negativen Entropieänderung führt. Unterhalb der LCST dominiert jedoch der Beitrag der Wasserstoffbrückenbindungen zur freien Enthalpie stärker als der Entropiebeitrag, so dass das System stabil ist. Mit steigender Temperatur werden die

Wasserstoffbrückenbindungen zunehmend gebrochen, so dass das System vom Entropiebeitrag dominiert wird. Letztendlich kommt es aufgrund der negativen freien Enthalpie des Systems zu einer Phasenseparation [28]. In Abbildung 2.5 wird die Struktur von PNIPAAm in Wasser oberhalb und unterhalb der LCST dargestellt. Diese liegt für reines PNIPAAm bei etwa 32 °C [29-31], kann jedoch durch Copolymerisation geringer Mengen anderer Monomere gezielt eingestellt werden, so dass sie beispielsweise im physiologischen Bereich liegt [32, 33].

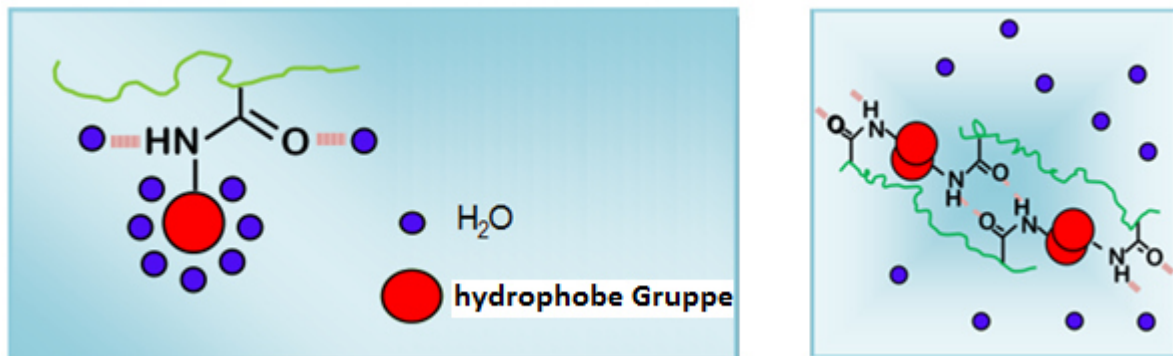


Abbildung 2.5: Struktur von PNIPAAm unterhalb (links) und oberhalb (rechts) der LCST

Des Weiteren kollabieren PNIPAAm-Stränge bei hohen Salzkonzentrationen, was auf den Aussalzeffekt zurückzuführen ist [34]. Dabei wird die LCST durch die Salze herabgesetzt, so dass PNIPAAm schon weit unterhalb von 32 °C kollabiert. Die Stärke des Aussalzeffekts ist von der Konzentration und Art der Salze abhängig, wobei sie mit zunehmender chaotroper Wirkung entsprechend der Hofmeister Reihe zunimmt [28, 35]. PNIPAAm-basierte Polymere finden allgemein Anwendung in der Sensorik [36], Mikrofluidik [37], der Chromatographie [4, 38], der Katalyse [39] sowie in medizinischen Anwendungen [40]. Ebenfalls wurde vielfach von gepfropften Bürsten auf Membranen für bestimmte Anwendungen berichtet. Mittels PNIPAAm-Bürsten auf Membranen konnte gezielt durch Temperaturänderung die Permeabilität [41], oder der Rückhalt von Siliziumnanopartikeln gesteuert werden [3]. Membranen mit dem gepfropften Zwitterion Poly(N,N-dimethyl-N-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium betaine) konnten als Adsorber für Proteine verwendet werden, wobei das Protein durch gezielte Salzkonzentrationen wieder eluiert werden konnte [4].

2.2 Architekturen von Polymeren

2.2.1 Hydrogele

Als Hydrogele bezeichnet man ein dreidimensionales Polymernetzwerk, welches eine große Menge eines wässrigen Lösungsmittels aufnehmen kann ohne sich dabei selbst aufzulösen [42]. Die Eigenschaft große Mengen Wasser aufzunehmen ist auf hydrophile Gruppen wie Hydroxyl- ($-OH$), Carboxyl- ($-COOH$), Amid- ($-CONH$) oder Sulfonsäuregruppen ($-SO_3H$) im Polymernetzwerk zurückzuführen[43]. Durch physikalische oder chemische Verknüpfungen wird ein Netzwerk ausgebildet, indem die einzelnen Polymerstränge miteinander verknüpft sind. Die physikalischen Verknüpfungen entstehen beispielsweise durch ionische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Verschlaufungen zwischen den Polymerketten und sind dementsprechend weitestgehend reversibel. Hingegen beruht die chemische Vernetzung auf der Bildung von kovalenten Bindungen und ist somit irreversibel. Für den Netzwerkaufbau eines chemisch verknüpften Gels ist ein Vernetzer (Crosslinker) nötig. Dieser besitzt mindestens zwei, für eine Polymerisation notwendige, funktionelle Gruppen und verbrückt zwei Polymerketten miteinander. In Abbildung 2.6 ist die für Hydrogele typische dreidimensionale Struktur dargestellt, wobei das linke Netzwerk chemisch vernetzt ist und das rechte physikalisch. In der Realität werden Gele häufig aus einer Mischung von physikalischen und chemischen Verknüpfungen zusammengehalten so wie es schematisch in Abbildung 2.6 im mittleren Bild dargestellt ist.

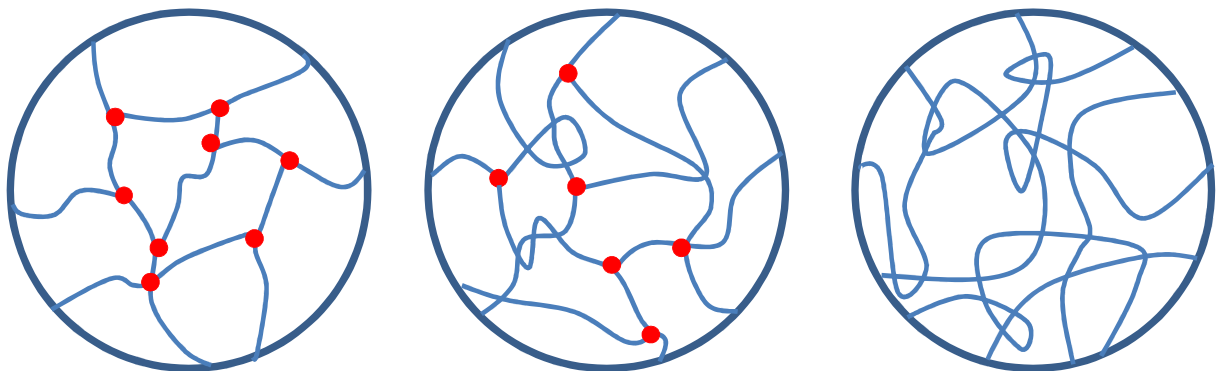


Abbildung 2.6: Hydrogelnetzwerke: links: chemisch vernetzt, mitte: Mischung aus chemischen und physikalischen Vernetzungen, rechts: physikalisch vernetzt

Durch die vernetzte Struktur kann ein Hydrogelnetzwerk als ein einziges Makromolekül angesehen werden. Aufgrund der speziellen Netzwerkstruktur zeigt es weder typische Eigenschaften eines Feststoffs noch einer Flüssigkeit. Trotz der hohen Elastizität weist es eine bestimmte Festigkeit und mechanische Stabilität auf, was von der Struktur und der Beschaffenheit bestimmt wird. Bei hoher Vernetzungsdichte nehmen die Elastizität sowie die Quelleigenschaften ab.

In den vergangenen Jahrzehnten zogen Hydrogele aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften und einem großen Anwendungspotential viel Aufmerksamkeit auf sich. Bereits 1960 berichteten Wichterle und Lim von der hervorragenden Eignung eines Poly(2-hydroxyethyl methacrylat) (PHEMA) Hydrogels als Material für Kontaktlinsen [44]. Seitdem bilden medizinische und pharmazeutische Anwendungen einen großen Bereich für potentielle Anwendungen von Hydrogelen. Aufgrund des hohen Wassergehalts und der damit verbundenen weichen Struktur imitieren sie Gewebe und verfügen zudem oftmals über eine hohe Biokompatibilität, was sie perfekt für die Anwendung als künstliches Gewebe macht [45, 46]. Viele Hydrogele können das Vielfache ihres Eigengewichts an Wasser aufnehmen. Einige werden als Superabsorber bezeichnet und nehmen sogar das 100000fache ihres Eigengewichts an Wasser auf [47], weshalb sie nicht nur in der Medizin, sondern auch in großen Mengen in Hygieneartikeln verwendet werden. Zudem wurde vielfach von Stimuli-responsiven Hydrogelen berichtet, welche mit einer Volumenänderung auf eine veränderte Umgebung reagieren. Als äußere Stimuli eignen sich beispielsweise Temperatur [7, 48], pH [49, 50], Licht [51] oder die Zugabe organischer Lösungsmittel [52]. Durch die plötzliche Volumenänderung können sie hervorragend zur kontrollierten Freisetzung von Medikamenten eingesetzt werden [53]. Die Freisetzung kann natürlich durch Stimuli aber auch nach einer bestimmten Zeit erfolgen [54]. Darüber hinaus macht die Eigenschaft auf Stimuli zu reagieren sie interessant für die Anwendung bei Sensoren, die auf eine Veränderung der Umgebung reagieren.

Neben der Klassifizierung in natürliche und synthetische Hydrogele werden sie auch nach ihrer Zusammensetzung eingeteilt. Die homopolymeren Hydrogele bestehen nur aus einer Monomersorte, weshalb sie meist nur physikalisch vernetzt sind. Die Copolymerhydrogele bestehen aus zwei oder auch mehr Komponenten wobei mindestens ein Monomer hydrophil ist. Wie klassische Copolymere können die

Monomere dabei statistisch, alternierend oder als Block angeordnet sein. Eine weitere wichtige Klasse sind die Interpenetrierenden Polymer Netzwerke (IPN), welche aus zwei voneinander unabhängigeren Netzwerken aus je einer Komponente bestehen, welche ineinander vernetzt sind. Bei den semiinterpenetrierenden Netzwerken ist nur eine Komponente vernetzt, während es sich bei der anderen um ein nicht vernetztes Polymer handelt [55].

Zur Charakterisierung von Gelen wird häufig der Quellungsgrad QG bestimmt. Dieser ist ein Maß für die Stärke der Quellung und wird aus dem Quotienten der Masse des gequollenen Gels $m_{\text{gequollen}}$ und des getrockneten Gels m_{trocken} ermittelt (Gleichung 1).

$$QG = \frac{m_{\text{gequollen}}}{m_{\text{trocken}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

2.2.2 Polymerbürsten

Als Polymerbürsten wird eine Vielzahl von Polymerketten, die an einer Oberfläche befestigt sind, bezeichnet. Als Oberflächen eignen sich dabei die verschiedensten Substrate wie Silizium, Metall, Kohlenstoff oder auch Polymere. Wenn der Abstand zwischen den einzelnen Polymerketten klein genug ist, entstehen sterische und physikalische Wechselwirkungen zwischen den Ketten, was dazu führt, dass die Polymerketten sich von der Oberfläche wegstrecken, wie in Abbildung 2.7 skizziert wird. Bei kleinen Pfropfdichten hingegen sind verknäulte Konformationen der Polymerketten möglich, die als Pilzstrukturen bezeichnet werden (Abbildung 2.7) [56, 57]. Um eine gestreckte Bürstenstruktur zu erhalten, muss der Abstand s zwischen den Ankerpunkten der Polymerketten kleiner sein als der zweifache Knäuelradius R_g der Ketten [58]. Dementsprechend hat die Pfropfdichte auch einen Einfluss auf die Schichtdicke h der gepfropften Polymerschicht. Mit steigender Pfropfdichte nimmt diese linear mit der Pfropfdichte σ zu. Ebenfalls nimmt sie mit wachsender Anzahl Monomereinheiten zu [59].

$$h \sim N * \sigma^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Gl. 2})$$

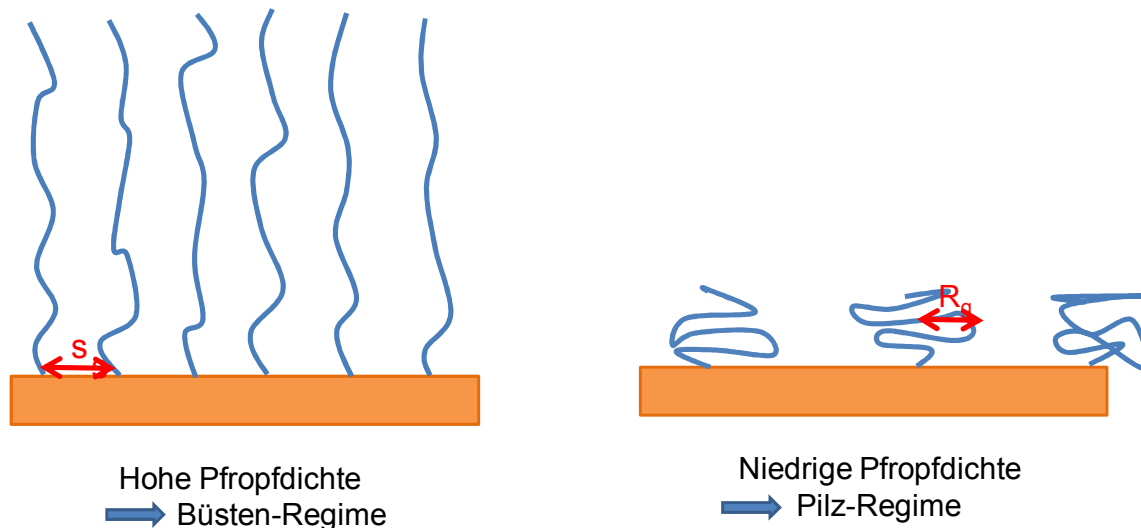


Abbildung 2.7: Büsten-Regime mit gestreckten Polymerketten bei hoher Pfropfdichte (links) mit kollabierten Polymerketten und Pilz-Regime bei niedriger Pfropfdichte

Da es sich bei Polymerbürsten um sehr dünne Schichten handelt, können sie nur mittels oberflächensensitiver Methoden nachgewiesen werden. Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Bürsten eignen sich beispielsweise Methoden wie XPS, ATR-IR-Spektroskopie oder AES. Schichtdicken der Bürsten und die Änderung bei bestimmten Stimuli hingegen lassen sich auf glatten Oberflächen mittels Ellipsometrie oder Rasterkraftmikroskopie bestimmen. Des Weiteren wurde davon berichtet, dass die Bürsten von der Oberfläche abgespalten worden sind und anschließend mittels GPC untersucht worden sind, was eine Bestimmung des molekularen Gewichts so wie der Molekulargewichtsverteilung ermöglicht[60, 61]. Bei Membranen lässt sich die Schichtdicke mittels Hagen-Poiseuille Gleichung aus der Permeabilität berechnen.

Dabei wird zunächst der Fluss J durch die Membran aus dem Volumen V , der Membranfläche A und der Messzeit Δt berechnet wie in Gleichung 3 beschrieben.

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (\text{Gl.3})$$

Für den Fluss durch eine Pore J' gilt dabei folgende Gleichung:

$$J' = \frac{\Delta P \cdot \pi \cdot r_m^4}{8 \cdot \eta \cdot l} = \frac{\Delta P \cdot \pi \cdot d_m^4}{128 \cdot \eta \cdot l} \quad (\text{Gl. 4})$$

Dabei ist ΔP der angewandte transmembrane Druck, η die Viskosität der zur Messung verwendeten Lösung und l die Länge der Pore, was der Dicke der Membran entspricht. Nach dem Durchmesser d_m umgestellt und gültig für alle Poren

der Membran N_p mit einer Membranfläche A und der Messzeit Δt ergibt sich aus Gleichung 3 und 4 dabei folgendes [2, 62, 63]:

$$d_m = \left(\frac{128 \cdot V \cdot \eta \cdot l}{\Delta P \cdot \pi \cdot A \cdot \Delta t \cdot N_p} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Gl. 5})$$

2.2.3 Copolymere

Copolymere bestehen im Gegensatz zu Homopolymeren aus mindestens zwei verschiedenen Monomereinheiten. Wie auch Homopolymere lassen sie sich mittels verschiedener Polymerisationsmethoden wie beispielsweise der radikalischen oder der ionischen Polymerisation herstellen. Durch die Copolymerisation lassen sich Eigenschaften bestehender Polymere verbessern oder gar neu erschaffen, weshalb sie in der Industrie und Technik weit verbreitet ist. Aber auch in der Natur kommen Copolymere in Form von Proteinen oder Polysacchariden vor.

Da Copolymere aus mindestens zwei verschiedenen Monomereinheiten bestehen, gibt es mehrere Möglichkeiten der Anordnung im Polymer. Je mehr verschiedene Monomere in einem Copolymer enthalten sind, desto mehr mögliche Anordnungen sind vorhanden. Bei zwei kombinierten Monomeren gibt es vier verschiedenen Copolymertypen, die sich durch die Anordnung der Monomerbausteine unterscheiden (Abbildung 2.8). Beim statistischen Copolymer ist die Anordnung der Monomerbausteine rein zufällig, während sie sich beim alternierenden streng abwechseln. Blockcopolymere bestehen aus längeren Blöcken der einzelnen Monomere, die miteinander verknüpft sind. Bei Propfcopolymeren existieren ebenfalls einzelne Polymerblöcke, allerdings ist eine Spezies auf dem Grundgerüst der anderen aufgepfropft [64].

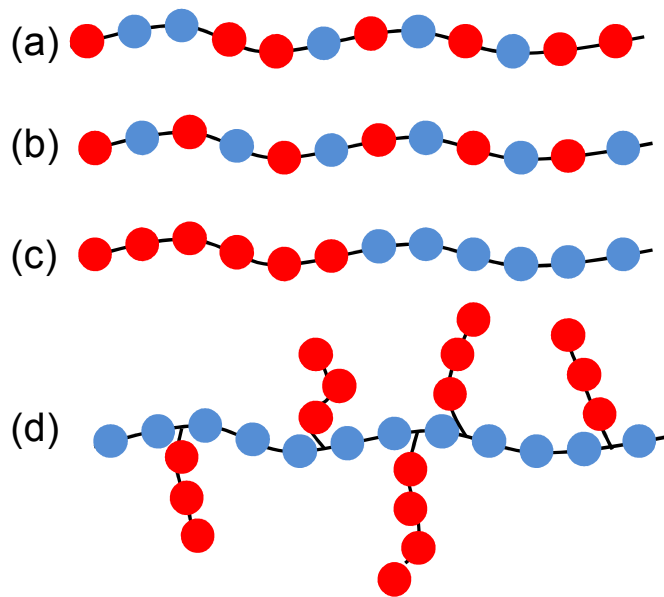


Abbildung 2.8: Verschiedene Copolymertypen mit unterschiedlichen Anordnungen der Monomere: a) statistisches Copolymer, b) alternierendes Copolymer, c) Blockcopolymer, d) Pfropfcopolymere

2.3 Synthese

2.3.1 Freie radikalische Polymerisation

Bei der freien radikalischen Polymerisation werden meist Radikalstarter zur Reaktionslösung hinzugefügt. Diese zerfallen unter Einwirkung von Licht, Wärme oder durch Zusatz weiterer Reagenzien, wobei meist paarweise Radikale entstehen. Beispielhaft wird in Abbildung 2.9 der Zerfall des Photoinitiators Darocur[®] 1173 nach Einwirkung von UV-Strahlung gezeigt.

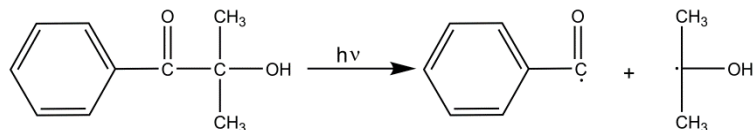
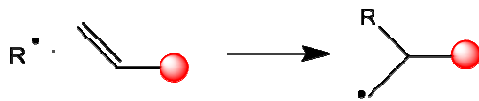


Abbildung 2.9: Zerfall des Photoinitiators Darocur[®] 1173 unter Bildung von Radikalen

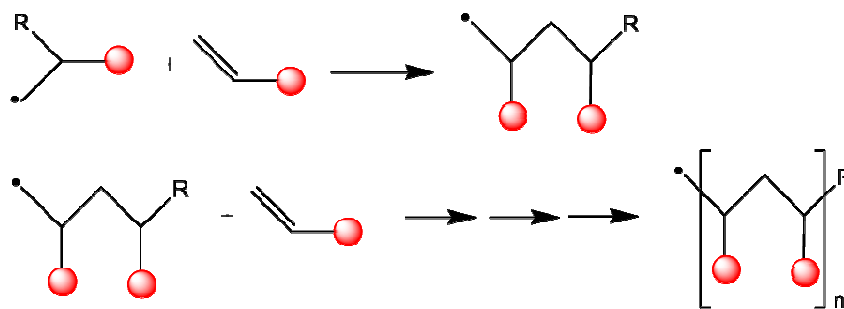
Die dabei entstandenen Radikale reagieren mit den eingesetzten Monomeren. Dabei wird die Doppelbindung gespalten und die Monomere werden selbst zu Radikalen. Dieses Radikal kann nun ein weiteres Monomer an der Doppelbindung angreifen, so dass eine Bindung zwischen beiden Monomeren entsteht. Durch den Angriff ist gleichzeitig ein neues Radikal entstanden, welches mit weiteren Monomeren reagieren kann. Da dieser Prozess immer wieder aufs Neue abläuft, wachsen aus

den radikalisierten Monomeren Polymerketten. Dieser Prozess kann jedoch abgebrochen werden indem zwei Radikale aufeinandertreffen, so dass ein Molekül entsteht. In Abbildung 2.10 wird dieser Prozess beispielhaft für die Polymerisation von PNIPAAm dargestellt. Neben Polymerketten in Lösung lassen sich mit dieser Methode auch Polymerketten auf Oberflächen aufpfropfen [65]. Beispielsweise berichteten Geismann et al. von der Pfropfung von PNIPAAm auf PET-Membranen, wodurch sich die Porengröße gezielt kontrollieren ließ [41]. Ebenso lassen auch auf Ultrafiltrationsmembranen auf diese Weise dünne funktionale Schichten erzeugen, die beispielsweise die Adsorption von Proteinen minimieren [66].

Schritt 1: Initiation



Schritt 2: Wachstum der Kette



R^\bullet = Radikal aus Radikalstarter

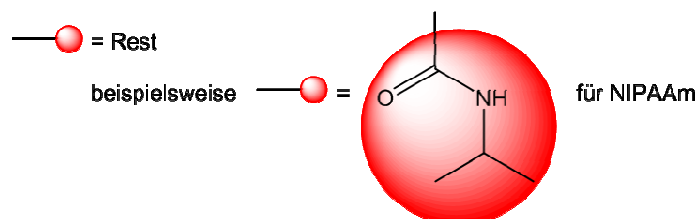
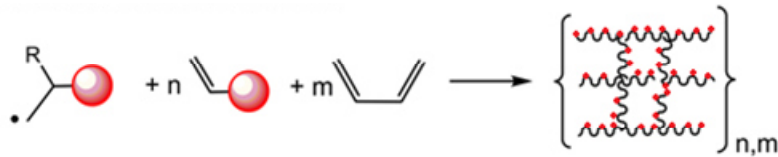


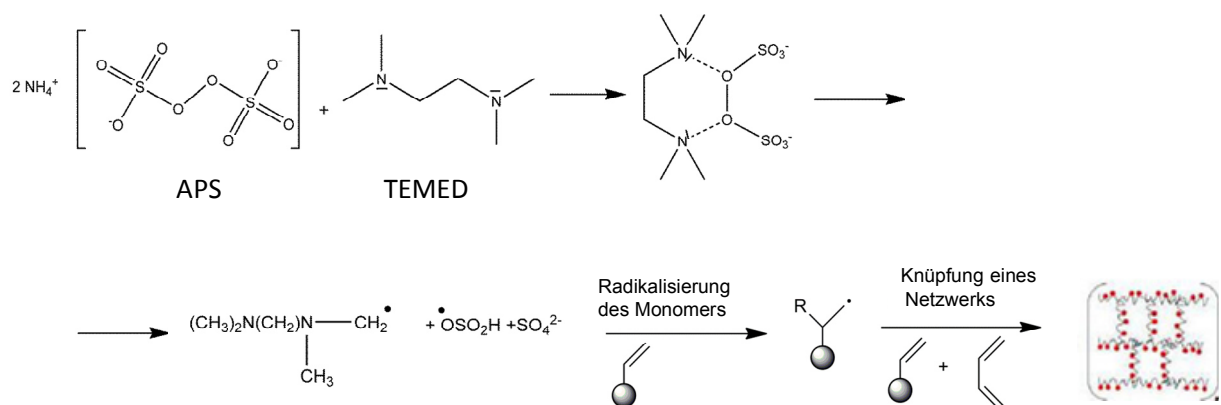
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation

Zur Synthese von Hydrogelen lassen sich verschiedene Methoden einsetzen. Die wohl gebräuchlichste ist jedoch die mittels freier radikalischer Polymerisation. Dabei wird das Monomer und meist ein geringer Anteil Vernetzer wie beispielsweise N,N'-methylenbis(acrylamid) MBAAm copolymerisiert. Dadurch dass MBAAm zwei terminale Alkengruppen enthält, werden die Ketten miteinander verbunden, so dass ein Netzwerk entsteht wie in Schema 2.1 dargestellt ist.



Schema 2.1: Radikalische Polymerisation eines Monomers mit einem Vernetzer zu einem Netzwerk

Neben der photoinitierten freien Polymerisation wird häufig auch die redoxinitiierte freie radikalische Polymerisation zur Synthese von Gelen verwendet. Dabei werden zur initiation häufig das Peroxid Ammonium persulfat (APS) und das Amin N,N,N',N'-tetramethyl-ethylendiamin (TEMED) verwendet. Diese bilden einen cyclischen Charge Transfer Komplex als Übergangszustand, welcher unter Bildung von Radikalen zerfällt [67, 68]. Durch die Radikale wird dann wie zuvor beschrieben ein Netzwerk aus den entsprechenden Monomeren und dem Vernetzer gebildet. Das gesamte Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation wird in Schema 2.2 skizziert. Die Redoxpolymerisation findet unter milden Bedingungen statt weshalb sie sich auch gut für hitzeempfindliche Komponenten eignet[69].



Schema 2.2: Schema der radikalischen Polymerisation unter Bildung eines Polymernetzwerks

Die Polymerisation findet meist in wässriger Lösung statt, doch auch von der erfolgreichen Synthese in Ethanol wurde schon berichtet, was besonders für wasserunlösliche Monomere und andere Komponenten von Bedeutung ist [70]. Neben den verwendeten Monomeren werden Hydrogelstrukturen und somit die Eigenschaften stark von den Synthesebedingungen bestimmt [42]. Beispielsweise führt eine hohe Vernetzerkonzentration zu einem harten spröden Gel mit geringen Quelleigenschaften. Im Falle der Polymerisation von PNIPAAm führt eine zu hohe Temperatur zum Kollabieren des entstehenden Polymers, so dass ebenfalls ein sprödes Gel mit geringen Quelleigenschaften entsteht. Um die Quelleigenschaften zu

erhöhen, können ionische Monomere in das Netzwerk copolymerisiert werden. So ist beispielsweise bekannt, dass die Copolymerisation von einem zwitterionischen Anteil in ein PNIPAAm Gel den Quellungsgrad erhöht [8].

Eine weitere Methode zur Pfropfung von Polymerketten ist die Plasma Induced Graft Polymerization (PIGP). Dabei wird das Polymer, auf dem gepfropft werden soll, zunächst mit Plasma behandelt, so dass Radikale direkt auf dem Substrat entstehen. Diese bilden mit Luftsauerstoff Peroxide, welche dann kontrolliert thermisch zerfallen. Beim Zerfall entstehen erneut Radikale die gezielt mit bestimmten Monomeren in einer freien radikalischen Polymerisation reagieren. Auf diese Weise wachsen ausgehend vom Substrat Polymerketten, deren Länge sich bis zu einem gewissen Grad durch die Konzentration der Monomerlösung und die Polymerisationszeit bestimmen lässt. Beispielhaft wird in Abbildung 2.11 die Pfropfung von Polymeren auf PET-Membranen dargestellt. Neben PET eignen sich auch viele weitere Polymersubstrate für die Modifizierung mittels PIGP. Gancarz et al. brachten eine Polyacrylschicht auf Polysulfon Membranen auf [71]. Yamaguchi et al. berichteten vielfach über die Pfropfung verschiedener Polymere auf Polyethylenmembranen [65, 72, 73]. Sie zeigten auch, dass die Pfropfung von Polyelektrolyten mittels PIGP möglich ist [74].

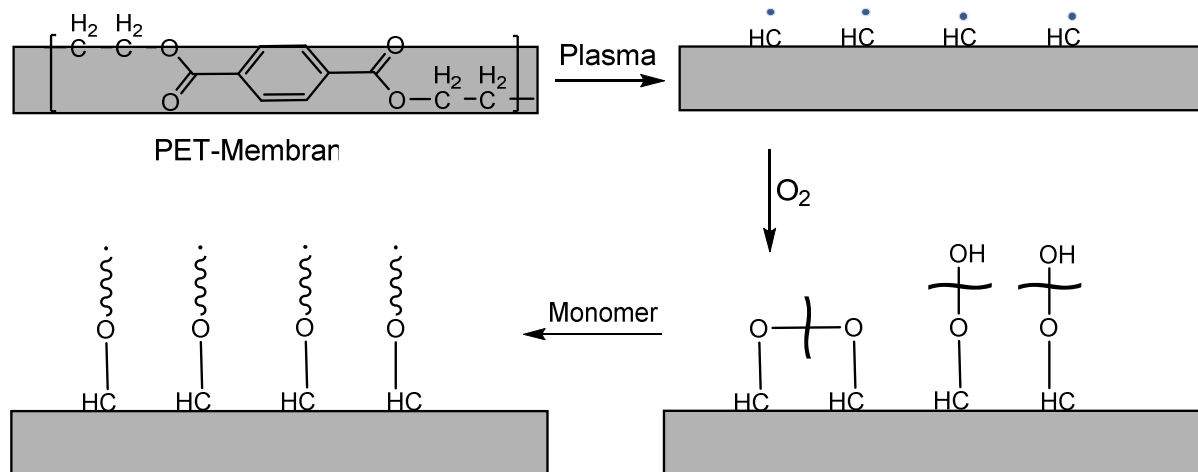
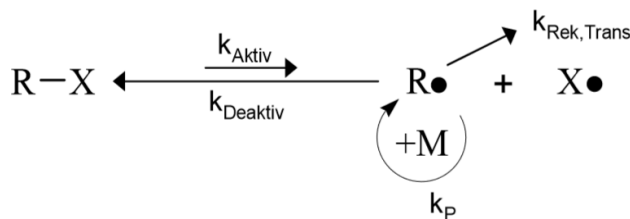


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Pfropfung von Polymeren auf einer PET-Membran mittels PIGP (Plasma Induced Graft Polymerization)

2.3.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation

Bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation wird die Radikalkonzentration sehr niedrig gehalten, wodurch ungewollte Nebenreaktionen und Abbruchreaktionen

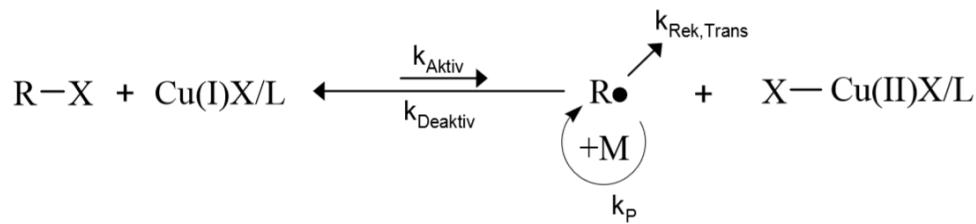
nahezu verhindert werden. Sie beruht auf einem Gleichgewicht zwischen den aktiven Radikalen und einer deaktivierten Spezies, welches in Schema 2.3 dargestellt ist. Durch dieses Gleichgewicht bleibt die Konzentration der Radikale konstant, so dass ein lineares Wachstum erreicht wird. Aufgrund dieses langsamen Polymerwachstums und somit der Langlebigkeit der Aktivität der Polymerketten werden diese Reaktionen auch als kontrollierte Polymerisationen bezeichnet. Im Gegensatz zur freien Polymerisation kann ein gleichmäßiges Wachstum der Ketten mit einer engen Molekulargewichtsverteilung, einer kontrollierten Architektur und einer nahezu vollständigen Unterdrückung von Terminationsreaktionen erreicht werden. Es gibt zahlreiche Arten der lebenden Polymerisation, die alle für die Polymerisation eines breiten Spektrums an Monomeren geeignet sind. Hauptsächlich unterscheiden sie sich durch den Aktivierungsmechanismus der deaktivierten Spezies, was zahlreiche Besonderheiten in der Handhabung und verschiedene Syntheseparameter mit sich bringt [75].



Schema 2.3: Mechanismus der lebenden Polymerisation: Das Kettenwachstum des Monomers M findet an der aktiven Spezies R• mit der Geschwindigkeit k_p statt, wobei die Radikalkonzentration durch das Gleichgewicht zwischen der aktiven Spezies R• und deaktivierten Spezies R-X konstant gehalten wird

Da in der Arbeit ausschließlich mit der ATRP (Atom Radical Transfer Polymerization) als lebende Polymerisation gearbeitet wird, wird im Weiteren ausschließlich diese Methode beschrieben. Diese wurde im Jahre 1995 von Wang und Matyjaszewski erstmalig beschrieben [76] und fand seitdem zunehmendes Interesse bei zahlreichen Forschungsgruppen weltweit [77]. Bei dieser Polymerisationstechnik wird eine Halogen-Kohlenwasserstoffverbindung als Initiator und ein Übergangsmetallkomplex als Katalysator benötigt. In einem Redoxprozess wird die Halogen-Kohlenstoffbindung reversibel gebrochen und Radikale werden erzeugt. Wie bei allen lebenden Polymerisationen besteht auch hier ein Gleichgewicht zwischen der

deaktivierten, auch schlafende Spezies genannt, und der aktiven Spezies, welches in Schema 2.4 speziell für die ATRP beschrieben ist.



Schema 2.4: Gleichgewicht der ATRP: Durch Spaltung der Halogen-Kohlenstoffbindung werden Radikale $\text{R}\bullet$ erzeugt, welche im Gleichgewicht mit der deaktivierten Spezies R-X stehen. Der Kupfer-Ligand-Komplex Cu(I)X/L dient dabei als Katalysator, welcher im Gleichgewicht mit dem Kupfer(II)-Komplex X-Cu(II)X/L steht.

Der Katalysator bestimmt die Lage des Gleichgewichts zwischen der aktiven und schlafenden Spezies. Es können zwar verschiedene Übergangsmetalle als Katalysator verwendet werden, allerdings müssen sie gewisse Voraussetzungen erfüllen. Zum einen müssen sie über mindestens zwei stabile Oxidationsstufen verfügen, die sich nur um ein Elektron voneinander unterscheiden. Zudem müssen sie stabile Komplexe mit Liganden bilden können und eine Affinität haben, Halogene zu binden. Es wurden schon ATRP Polymerisationen mit verschiedensten Übergangsmetallen als Katalysatoren beschrieben. Beispielsweise kann Rhenium, Ruthenium, Nickel oder Palladium verwendet werden. Aufgrund seiner vielseitigen Einsatzgebiete und den niedrigen Kosten wird jedoch Kupfer am häufigsten benutzt. Ebenso stehen für Kupfer zahlreiche mehrzählige Liganden zur Verfügung. Zum einen sorgen Liganden für eine bessere Löslichkeit des Kupfers und zum anderen beeinflussen sie die Aktivität des Katalysators. Es gilt, dass die Aktivität des Katalysators mit der Anzahl der Koordinationsstellen zwischen Metall und Ligand zunimmt. Zudem sind verzweigte Strukturen reaktiver als lineare oder cyclische. In Abbildung 2.12 werden häufig eingesetzte Komplexe von Kupfer und PMDTA bzw. Me_6TREN dargestellt [78].

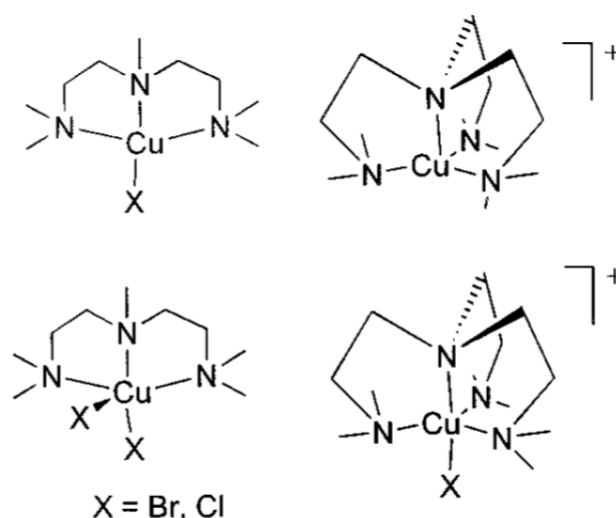


Abbildung 2.12: Kupferkomplexe, die häufig als Katalysatoren für die ATRP eingesetzt werden: PMDTA als Kupfer(I) bzw. Kupfer(II)-Komplex (links oben bzw. links unten) und Me₆TREN als Kupfer(I) bzw. Kupfer(II)-Komplex (rechts oben bzw. rechts unten)

Zur Initiation werden meistens Alkylbromide oder -chloride eingesetzt. Die Chloride stellen dabei den aktiveren Initiator dar und führen zu weniger Nebenreaktionen, da Chlor eine schlechtere Austrittsgruppe als Brom ist. Wichtig ist, dass eine schnelle und vollständige Initiierung stattfindet, da es sonst zu ungleichmäßigem Wachstum der Polymere kommt. Damit dies gelingt muss beachtet werden, dass bei Pfropfung von Blockcopolymeren erst mit dem weniger aktiven Initiator gestartet wird. Unter Umständen müssen die Initiatoren dementsprechend in einer Substitutionsreaktion getauscht werden [79]. Die ATRP lässt sich zur Polymerisation vielfältiger Monomere, wie Acrylate, Methacrylate, Styrene oder Acrylonitrile, anwenden. Für jedes Monomer ergibt sich dabei eine andere Gleichgewichtslage und Polymerisations-geschwindigkeit, welche durch die Wahl des Monomers, Katalysators, Lösungsmittels oder auch der Temperatur beeinflusst werden kann. Ein Beispiel für ein erfolgreiches ATRP System ist die Polymerisation von PNIPAAm in DMF mit CuCl und Me₆TREN als Katalysatorsystem [80]. Neben den erwähnten Komponenten eines ATRP Systems kann zudem optional noch CuCl₂ hinzugefügt werden, welches das Gleichgewicht auf die Seite der schlafenden Spezies schiebt und so zu einer langsameren und kontrollierteren Polymerisation führt.

Polymerbürsten können mittels "grafting to" oder "grafting from" Methode an der Oberfläche gepfropft werden, welche schematisch in Abbildung 2.13 skizziert sind. In beiden Fällen ist eine Vormodifizierung mit einem bestimmten Molekül oder einer funktionellen Gruppe notwendig. Bei der "Grafting to" Methode werden schon zuvor

synthetisierte Polymerketten an der Oberfläche physisorbiert oder chemisch gebunden. Zwar lassen sich mit dieser Methode einfach Polymerketten mit geringer Dispersität aufbringen, allerdings können kaum hohe Pfropfdichten und dicke Schichten erzeugt werden. Die sterischen und physikalischen Abstoßungskräfte der Moleküle verhindern eine dichte Pfropfung der Oberfläche. Bei der "grafting from" Methode findet die Polymerisation der Ketten direkt an der Oberfläche in einer Monomerlösung statt. Dabei bedarf es eines Initiators der an der Oberfläche angebracht ist und von dem die Pfropfung startet. Häufig wurde dabei die freie radikalische Polymerisation angewendet, wobei dabei Polymerketten mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung entstehen [41, 90, 91].

Mittels Si-ATRP (Surface-initiated ATRP) lassen sich Polymere auch in Form von Bürsten auf Oberflächen Polymerisieren, was erstmalig im Jahr 1997 von Huang et al. beschrieben [81] und seitdem vielfach auch zur Modifikation von Membranen angewendet wurde [82-84]. In der Praxis müssen die Membranen zuvor modifiziert werden. Da es sich hierbei um eine "Grafting from" Methode handelt, wird ein Initiator physikalisch oder chemisch auf der Oberfläche angebracht, von welchem das Kettenwachstum startet. Diese Technik ermöglicht es komplexe Strukturen mit einer engen Gewichtsverteilung der Ketten auf verschiedene Oberflächen anzubringen [85]. Sowohl für die klassische ATRP als auch SI-ATRP wurde vielfach von der Herstellung von Diblock- [86, 87] und auch Multiblock [88, 89] Polymeren berichtet. Um solche Strukturen zu erhalten muss beachtet werden, dass zuerst mit dem reaktiveren Monomer gepfropft wird. Dabei gilt für die Reaktivität folgende Reihenfolge: Acrylnitril > Methacrylate > Acrylate > Acrylamide > N-Substituierte Acrylamide >> Vinylchlorid > Vinylacetat [75]. Dies kann umgangen werden indem das weniger reaktive Monomer mit Bromid gepfropft und als zweites das reaktivere Monomer mit Chlorid gepfropft wird, wie bereits zuvor beschrieben worden ist.

Seit einigen Jahrzehnten werden Polymerbürsten bevorzugt mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation gepfropft. Dafür eignen sich verschiedene Polymerisationstechniken wie Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer (SI-RAFT), Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Polymerization (SI-NMP) oder die Photoiniferter-Mediated Polymerization (SI-PIMP). Allerdings wird die ATRP (vgl. Abschnitt 2.2.2) am häufigsten verwendet und ist dementsprechend am besten beschrieben.

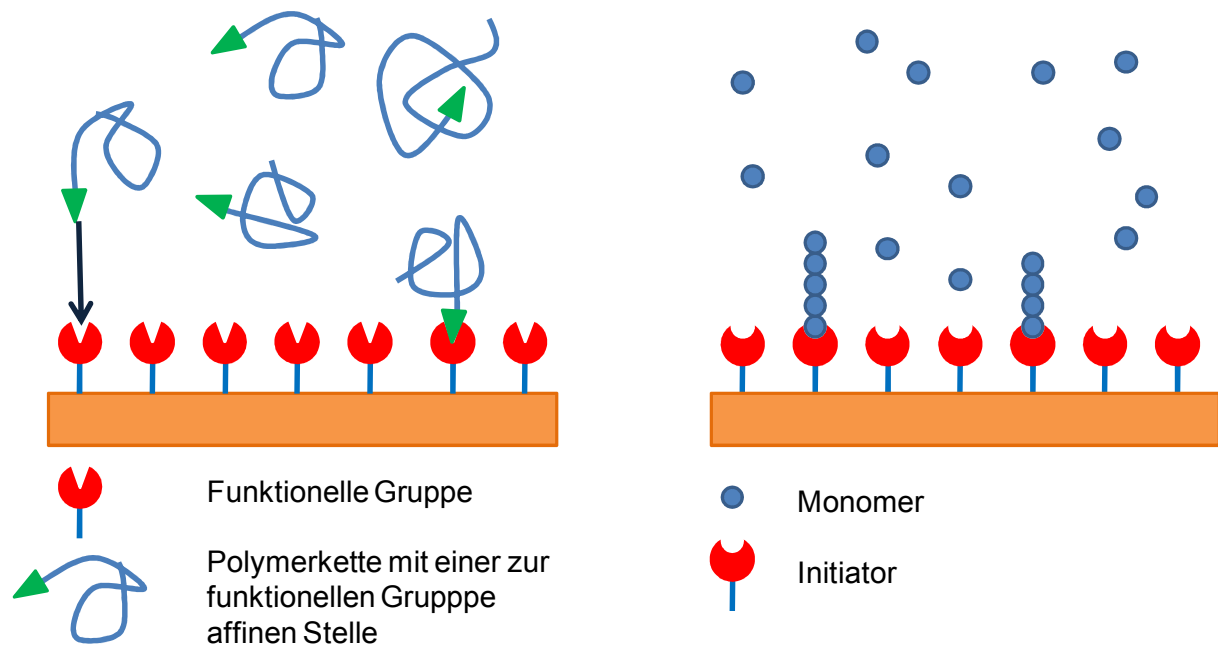


Abbildung 2.13: Methoden zu Pfropfung von Polymerbürsten an Oberflächen: (links) "grafting to" Methode; (rechts) "grafting from" Methode

Mittels kontrollierter Polymerisationsmethoden lassen sich verschiedene Polymerarchitekturen auf Oberflächen aufbringen. So wurde beispielsweise vielfach von Blockstrukturen mit den verschiedensten Monomeren, verzweigten, oder untereinander vernetzten Polymerbürsten berichtet [85]. Ebenfalls ist eine Variation der Pfropfdichte möglich. Häufig wird dabei an der Oberfläche ein aktiver Initiator angebracht, von dem ein Kettenwachstum starten kann und ein inaktives Molekül, welches die Initiatorplätze einnimmt von dem aus jedoch nicht gepfropft werden kann. Experimentell wurde gezeigt, dass bei maximaler Pfropfdichte etwa nur 10 % der aktiven Initiatorstellen tatsächlich zum Wachstum von Polymerketten genutzt werden, da die wachsenden Polymerketten vermutlich zu einer sterischen Abschirmung führen [92].

2.3.3 Copolymerisation

Sowohl von der Copolymerisation mittels ATRP in Lösung als auch auf Oberflächen wurde schon vielfach berichtet. Im Gegensatz zur Copolymerisation mittels freier radikalischer Polymerisation lassen sich dabei Copolymere mit einer komplexen Architektur und genau eingestellter Molekulargewichtsverteilung synthetisieren. Die freie radikalische Polymerisation eignet sich vor allem zur Synthese alternierender und statistischer Copolymere, welche aus einer Monomermischung in einem Schritt

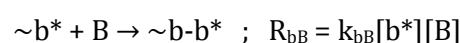
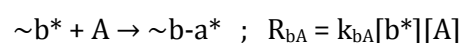
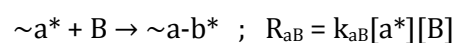
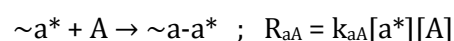
synthetisiert werden. Dementsprechend ist während der Synthese auf eine gute Löslichkeit und homogene Verteilung beider Monomere zu achten.

Block- und Pfropfcopolymere werden hingegen meist in mehreren Stufen polymerisiert, weshalb meist die kontrollierte radikalische Polymerisation eingesetzt wird. So wurde schon vielfach von der Synthese gut kontrollierten Polymerstrukturen wie der Diblock- [86, 87] oder auch Multiblockstruktur [82, 88] mittels ATRP berichtet. Allerdings lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere keine statistischen Copolymere herstellen und für die Synthese von Block- und Pfropfcopolymeren muss die Abfolge entsprechend der Reaktivität beachtet werden. Da die ATRP sehr vielseitig ist, wurden schon Copolymere aus den verschiedensten Monomeren hergestellt. Hier soll im Weiteren jedoch nur über die in der Arbeit verwendeten Monomere berichtet werden.

Wie bei nicht geladenen Monomeren lassen sich auf gleiche Weise auch geladene und zwitterionische Monomere polymerisieren. Da Zwitterionen sich nur in polaren Lösungsmitteln lösen lassen, muss darauf geachtet werden, dass auch das andere Monomer sowie die Katalysatoren ebenfalls löslich sind. Aufgrund ihrer antifouling Eigenschaften sind Polyelektrolyte und Zwitterionen für die Forschung und Anwendung besonders interessant, weshalb schon häufig über derartige Copolymere berichtet worden ist. Ding et al. berichteten über ein Diblockcopolymer aus PEG und kationischem Polycarbonat zur antibakteriellen Beschichtung von Kathetern [93]. Ji et al. synthetisierten mittels freier radikalischer Polymerisation ein Terpolymer aus 2-Methacryloyloxy ethyl trimethylammonium chlorid (DMC), 2-Hydroxyethyl acrylat (HEA) und 3-Dimethyl(methacryloyloxyethyl) ammonium propanesulfonat (DMAPS) für fouling resistente Nanofiltrationsmembranen [94]. Dobbins et al. stellten ein fouling resistentes Hydrogel aus den Polyelektrolyten Poly[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammonium chlorid (TM) und Poly[3-Sulfopropyl] methacrylat (SA) her [95]. Der andere Grund für das hohe Interesse an der Copolymerisation von Zwitterionen sind die Ionen-responsiven Eigenschaften, die zu interessanten Anwendungen führen. So zeigen Copolymere aus zwitterionischen Sulfobetainen und PNIPAAm eine antikoagulative Wirkung im menschlichen Blut bei gleichzeitig niedriger Proteinadsorption [21]. Des Weiteren wurden mehrfach aus NIPAAm und Zwitterionen Materialien hergestellt, die sowohl eine UCST als auch LCST zeigen und somit für eine kontrollierte Freisetzung von Medikamenten interessant sind [11, 86]. Zudem wurde über sogenannte schizophrene Diblockpolymere berichtet, welche

sowohl hydrophile als auch hydrophobe Micellen bilden können, da sie einen polaren und einen unpolaren Polymerblock besitzen [96]. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass ein zwitterionischer Anteil die Leitfähigkeit von Polymeren erhöhen kann [97, 98]. Auch über die Copolymerisation von NIPAAm wurde schon vielfach berichtet. So lässt sich beispielsweise durch die Copolymerisation geringer Mengen hydrophiler Monomere die LCST des PNIPAAm gezielt auf eine bestimmte Temperatur einstellen, was vor allem für physiologische Anwendungen, wie die kontrollierte Freisetzung von Medikamenten, von hoher Bedeutung ist [99, 100]. Zudem wurde immer wieder von PNIPAAm-Copolymeren für die unterschiedlichsten Anwendungen berichtet. Wei et al. synthetisierten ein sternförmiges Copolymer aus dem hydrophilen PNIPAAm und dem hydrophoben PMMA (Poly-methyl methacrylat), welches temperaturabhängig Micellen bildet und so in der kontrollierten Freisetzung von Medikamenten Anwendung finden kann [101]. Des Weiteren können PNIPAAm Copolymeren für die Enzymimmobilisierung eingesetzt werden, wodurch die Enzymaktivität mittels Temperatur gesteuert werden kann [102]. Ebenfalls konnte eine pH- und Temperaturreponsive Membran hergestellt werden indem Diblockcopolymerbürsten aus Poly-tert-Butylacrylat (tBA) und PNIPAAm auf die Membranoberfläche gepfropft wurden [5].

Bei der Copolymerisation sind vier verschiedene Fälle des Monomereinbaus ins Copolymerisat möglich, wenn davon ausgegangen wird, dass nur die letzte Monomereinheit die Reaktivität eines aktiven Polymers bestimmt (Terminal-Modell). Beim Homowachstum reagiert das aktive Kettenende a^* bzw. b^* mit dem entsprechenden Monomer A bzw. B. Beim Kreuzwachstum hingegen reagiert das aktive Kettenende mit dem jeweils anderen Monomer, so dass a^* bzw. b^* mit dem Monomer B bzw. A reagiert. Die dazugehörigen Wachstumsgeschwindigkeiten R_{jJ} ergeben sich aus der Konzentration der aktiven Kettenenden $[j]$ und Monomere $[J]$ sowie den Wachstumskonstanten k_{jJ} . Die vier Möglichkeiten des Monomereinbaus und die dazugehörigen Wachstumsgeschwindigkeiten R_{jJ} werden in Schema 2.5 veranschaulicht [64].



Schema 2.5: Möglichkeiten des Monomereinbaus einer Bipolymerisation und die entsprechenden Wachstumsgeschwindigkeiten nach dem Terminal-Modell

Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit, dass eine der Reaktionen eintritt, werden die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Homo- und Kreuzwachstum ermittelt, wie in Gleichung 6 beschrieben ist [103].

$$r_1 = \frac{k_{aA}}{k_{aB}} ; r_2 = \frac{k_{bB}}{k_{bA}} \quad (\text{Gl. 6})$$

Aus den Copolymerisationsparametern lässt sich mithilfe der Copolymerisationsgleichung (Gl.7) die Zusammensetzung des Polymers für ein bestimmtes Monomerpaar abschätzen. Zudem lassen sich Aussagen über die Verteilung der Monomere innerhalb des Copolymers, wie die Sequenzlänge, machen [104].

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{[M_A]}{[M_B]} \times \frac{r_1[M_A] + [M_B]}{[M_A] + r_2[M_B]} \quad (\text{Gl. 7})$$

Dabei ist $[M_A]/[M_B]$ das molare Verhältnis zwischen den Monomeren im Copolymerisat und m_A/m_B das Verhältnis der Monomere in der Reaktionslösung. Voraussetzung der Gültigkeit ist, dass der Umsatz der Polymerisation gering ist, so dass das Verhältnis der Monomere während der Reaktion als konstant angesehen werden kann. Zudem wird davon ausgegangen, dass die Polymerisation irreversibel ist, das vorletzte eingebaute Monomer keinen Einfluss auf die Reaktivität des Polymerradikals hat und dass die Konzentrationen in der Monomerlösung gleich der am Reaktionsort ist.

Im Folgenden soll die Bedeutung der r_1 und r_2 Wertepaare diskutiert werden.

Fall 1: $r_1 < 1$ und $r_2 < 1$

Je kleiner die Werte sind, desto leichter wird das jeweils andere Monomer angelagert. Somit kommt es bei immer kleiner werdenden Werten zu einer immer strenger alternierenden Copolymerkette. Bei einem Wert von 0 ist eine Homopolymerisation praktisch nicht vorhanden und es entsteht ein ideales alternierendes Copolymer.

Fall 2: $r_1 \sim 1$ und $r_2 \sim 1$

In diesem Fall werden beide Monomere mit gleicher Wahrscheinlichkeit an das aktive Kettenende angelagert. Somit entsteht ein statistisches Copolymer.

Fall 3: $r_1 > 1$ und $r_2 > 1$

Bei großen Copolymerisationskonstanten reagiert das Polymerradikal bevorzugt mit seinen eigenen Monomeren. Dementsprechend entstehen Block bzw. Sequenzpolymere die aus längeren Blöcken bestimmter Monomere bestehen. Bei sehr hohen Werten kann es sogar zu einer nebenherlaufenden Homopolymerisation beider Monomere kommen.

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter gibt es verschiedene Methoden. Hier werden nur die graphischen Ermittlungen nach Mayo & Lewis und Finemann & Ross beschrieben, da diese im Weiteren angewendet worden sind. Zunächst muss neben der Zusammensetzung in der Monomerlösung auch die Zusammensetzung im Polymer bekannt sein. Diese kann mittels verschiedener, für jedes Copolymer spezieller, analytischer Methoden wie beispielsweise $^1\text{H-NMR}$ oder IR-Spektroskopie ermittelt werden. Des Weiteren werden die Werte für verschiedene Monomerzusammensetzungen ermittelt.

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Mayo und Lewis wurde die Copolymerisationsgleichung (Gl. 7) zu Gleichung 8 umgeformt:

$$r_1 = r_2 \frac{m_A [M_B]^2}{m_B [M_A]^2} + \frac{[M_B]}{[M_A]} \left(\frac{m_A}{m_B} - 1 \right) \quad (\text{Gl. 8})$$

Bei bekannter Zusammensetzung der Monomerlösung und der Polymere können die Steigung und der Ordinatenabschnitt berechnet werden, so dass eine Gerade $r_1 = f(r_2)$ gezeichnet werden kann. Für jede Zusammensetzung kann jeweils eine Gerade gezeichnet werden. Theoretisch sollten sich nun alle Geraden in einem Punkt schneiden. Da dies jedoch meistens nicht der Fall ist, werden die Mittelpunkte der Inkreise, die jeweils drei Geraden berühren, ermittelt. Aus dem Mittelwert dieser Punkte wird nun r_1 und r_2 bestimmt.

Zur graphischen Bestimmung nach Fineman und Ross wird die Copolymerisationsgleichung zu Gleichung 9 umgeformt [105].

$$\frac{[M_A]}{[M_B]} \frac{m_B}{m_A} \left(\frac{m_A}{m_B} - 1 \right) = r_1 \frac{[M_A]^2}{[M_B]^2} \frac{m_B}{m_A} - r_2 \quad (\text{Gl. 9})$$

$$\text{oder: } G = r_1 F - r_2$$

$$\text{mit } G = \frac{[M_A]}{M_B} \frac{m_B}{m_A} \left(\frac{m_A}{m_B} - 1 \right) \text{ und } F = \frac{[M_A]^2}{[M_B]^2} \frac{m_B}{m_A}$$

Somit sind r_1 die Steigung und r_2 der Ordinatenabschnitt der Geraden, die bei einer Auftragung von G gegen F einfach aus dem Diagramm abgelesen werden können. Dazu werden die einzelnen Wertepaare der verschiedenen Zusammensetzungen aufgetragen und mittels einer Ausgleichsgeraden miteinander verbunden.

2.4 Membranen

2.4.1 Allgemeines

Bei Membranen handelt es sich im Allgemeinen um Interphasen, die zwei Phasen voneinander trennen, jedoch einen Transport für bestimmte Substanzen zulassen. Der Vorteil gegenüber anderen thermischen Verfahren ist dabei, dass Stoffe bei niedriger Temperatur und ohne Zusatz weiterer Chemikalien voneinander getrennt werden können[106]. Es gibt verschiedene Typen künstlicher Membranen. Bei den hier verwendeten PET-Kernspurmbranen handelt es sich um homogene makroporöse Membranen. Dies bedeutet die Membran ist über den gesamten Querschnitt uniform in der Zusammensetzung und Struktur, wobei sie von zufällig verteilten Poren durchzogen ist. Die Poren liegen in einem Bereich von 0,01 bis 10 μm und sind somit deutlich kleiner als die eines herkömmlichen Filters [107]. Der Trennmechanismus dieser Membranen beruht auf dem Prinzip des mechanischen Größenausschlusses, d. h. alle Teilchen die größer sind als die Poren, werden an der Oberfläche zurückgehalten, wie in Abbildung 2.14 skizziert.

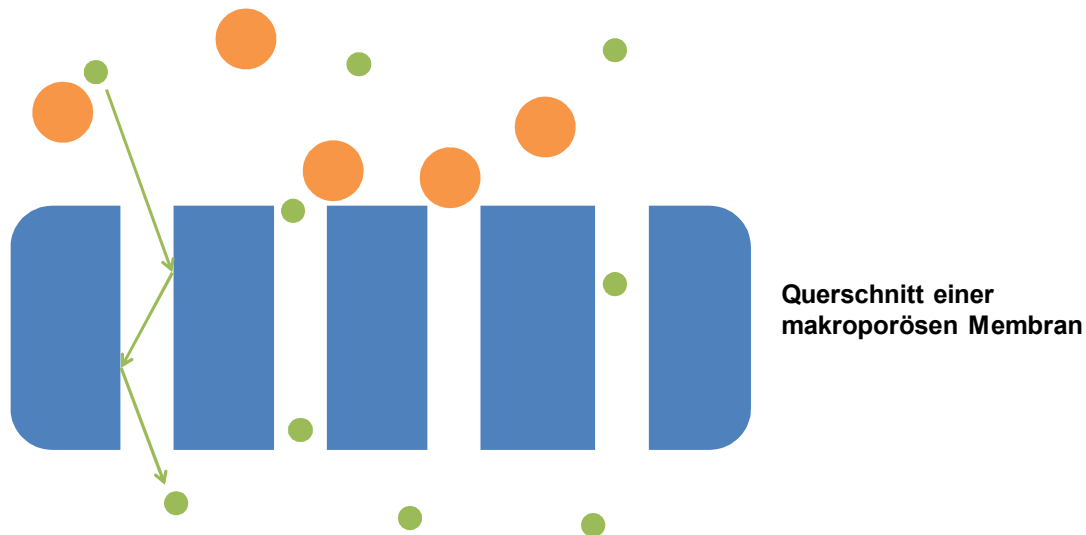


Abbildung 2.14: Trennung zweier Substanzen mittels Größenausschlussprinzip an einer makroporösen Membran

Als treibende Kraft für den Filtrationsprozess wird dabei meist ein Druckgradient verwendet. Dabei wird der Feed gegen die Membran gepresst und die zurückgehaltene Substanz reichert sich an der Oberfläche an, so dass ein Konzentrationsgradient oder Filterkuchen entsteht, welcher den Filtrationswiderstand erhöht. Bei dieser sogenannten Dead-End Filtration muss die Oberfläche regelmäßig gereinigt werden. Eine Möglichkeit dies zu umgehen ist kontinuierliches Rühren des Feeds und der Betrieb im Cross-Flow Modus. Dabei wird der Feed quer zur Membran geführt, so dass zurückgebliebene Teilchen durch den kontinuierlichen Strom abgeführt werden.

Bei der Membranfiltration wird je nach Porengröße zwischen Mikro-, Ultra- und Nanofiltration unterschieden. Ultrafiltrationsmembranen haben dabei typischerweise eine Porengröße von 2 bis 100 nm und liegen damit zwischen den Nano- und Mikrofiltrationsmembranen. Aufgrund der guten Einstellbarkeit von Struktur und Eigenschaften werden hauptsächlich Polymere wie beispielsweise Celluloseacetat, Polyacrylonitril, Polyetherimid, Polyethersulfon, Polysulfon oder Polyvinylidenfluorid für die Herstellung von Membranen verwendet. Die eingesetzten PET-Kernspurmembranen haben aufgrund des speziellen Herstellungsprozesses Kapillarporen mit einer engen Porengrößenverteilung. Bei der Herstellung wird ein PET-Film zunächst mit einem Ionenstrahl beschossen, wodurch Beschädigungen in Form von Kanälen entstehen. Durch chemische Ätzung werden diese Beschädigungen im nächsten Schritt entfernt, wodurch sich zylindrische Poren

bilden. Der erste Schritt bestimmt dabei die Porendichte und im zweiten Schritt wird der Porendurchmesser bestimmt [108, 109].

2.4.2 Funktionalisierung

Durch eine nachträgliche Modifikation einer Membran lassen sich ihre Oberflächeneigenschaften beeinflussen, wobei der Trennmechanismus meistens erhalten wird. Hauptsächlich wird eine Modifizierung angewendet um die mechanischen Eigenschaften einer Membran zu erhöhen, ungewollte Wechselwirkungen der Membran mit anderen Molekülen zu reduzieren, oder um der Membran spezielle Eigenschaften zu verleihen. Ein bekanntes Beispiel sind Anti-Fouling-Beschichtungen, welche typischerweise die Hydrophilie der Oberfläche erhöhen, so dass ein Haften der hydrophoben Proteine reduziert wird [110]. Des Weiteren lässt sich durch nachträgliche Modifizierung auch die Trennleistung der Membran beeinflussen. Häufig werden dabei Stimuli-responsive Polymere eingesetzt, welche ihre Poren in Abhängigkeit von pH, Temperatur oder Elektrolyten öffnen und schließen. Solche Membranen können in einem weitem Bereich Anwendung finden wie beispielsweise als Membranabsorber, als selbstreinigende Membranen, in der kontrollierten Freisetzung von Medikamenten, in Sensoren oder als biokompatible Beschichtungen [1, 111, 112]. Es gibt verschiedene Methoden Membranen mit Polymeren zu funktionalisieren, wie die Pfropfung der Membranoberfläche, das Pore-filling oder Kombinationen aus beidem. In Abbildung 2.15 werden drei verschiedene Strukturen von Funktionalisierungen mittels Hydrogelschichten dargestellt. Es lassen sich dünne Schichten auf der Oberfläche einer porösen Stützmembran anbringen (a), eine dünne Hydrogelschicht wird an der Porenoberfläche angebracht (b) oder die Poren werden komplett mit einem Hydrogel gefüllt (c) [111].

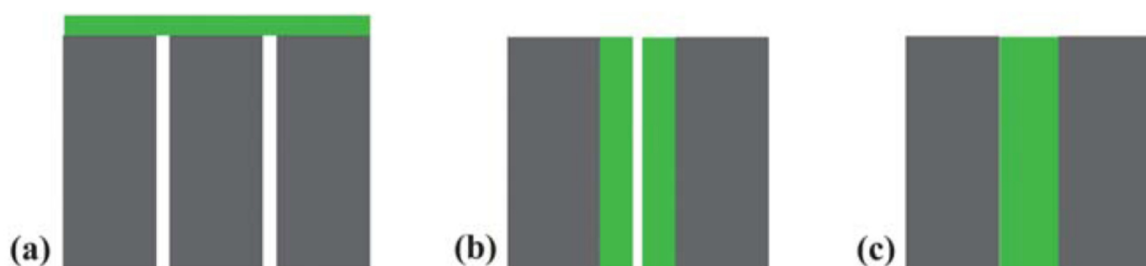


Abbildung 2.15: Verschiedene Modifizierungsstrukturen auf einer porösen Membran [111]

Dünne Filme auf der Membran lassen sich neben der Pfropfung von Polymerketten wie sie zuvor beschrieben worden ist auch mittels Layer-by-Layer-Methode erzeugen. Dabei werden abwechselnd kationische und anionische Schichten auf einem geladenen Substrat angebracht, die aufgrund der wirkenden Coulomb-Wechselwirkungen sehr stabil sind. Besonders über Temperatur-responsive Membranen, die durch verschiedene Methoden modifiziert worden sind, wurde schon vielfach berichtet. Peng und Chang berichteten über MF PE-g-PNIPAAm Membranen die mittels UV-Photografting hergestellt worden sind. Dabei stellten sie fest, dass das Verhalten bezüglich der Temperatur abhängig von der Pfropfdichte ist. Die Permeabilität des Vitamins B12 stieg mit steigender Temperatur bei niedriger Pfropfdichte und sank mit zunehmender Temperatur bei hoher Pfropfdichte. Dieses Verhalten wurde darauf zurückgeführt, dass bei hoher Pfropfdichte die Polymerbürsten an der äußeren Oberfläche beim Kollabieren eine Schicht bildeten, die die Poren bedeckte [113]. Ein solches Verhalten lässt sich besonders bei kleinen Poren im UF Bereich beobachten, wie es auch von Alem et al. beschrieben worden ist [114]. Überwiegend wurde jedoch ein Öffnen der Poren bei hohen Temperaturen über 32 °C, und ein Schließen bei niedrigen Temperaturen festgestellt. Diese Membranen wurden neben UV-Photografting mittels Plasma induziertem Polymerisation oder kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden hergestellt [1]. Es wurden auch schon vielfach doppelt Stimuli-responsive Membranen durch Postmodifikation hergestellt. Dafür eignen sich kontrollierte Pfropfpolymerisationen besonders gut, da Diblockcopolymere auf der Membran gepfropft werden, die aus zwei unterschiedlichen Stimuli-responsiven Polymeren bestehen. Beispielsweise stellten Friebe und Ulbricht eine Membran her, die ihre Poren in Abhängigkeit von pH und Temperatur öffnet und schließt. Als Temperatur-responsiver Block wurde dabei PNIPAAm und als pH-responsiver Block Polyacrylsäureamid (PAA) verwendet [5].

Eine weitere Methode zur Postmodifizierung von Membranen ist das reaktive Pore-filling bei dem innerhalb der Poren ein Polymernetzwerk aufgebaut wird, welches die Selektivität der Membran bestimmt. Häufig wird dieses Netzwerk chemisch an die Oberfläche gebunden, was die Stabilität erhöht, so dass es auch beim Quellen und Entquellen fest innerhalb der Poren fixiert ist. Dieses Netzwerk verhält sich wie ein Sieb, so dass der Rückhalt von der Maschengröße bestimmt wird. Die

Maschengröße lässt sich durch Syntheseparameter wie den Monomeranteil oder den Vernetzeranteil einstellen [111].

3. Ziel und Aufgaben

Ziel dieser Dissertation ist die Herstellung von Membranen, welche in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Ionenart und Ionenkonzentration ihre Poren selbstständig öffnen und schließen. Dazu sollen PET-Membranen mit einem Copolymer aus dem gut bekannten thermo-responsiven Polymer PNIPAAm und einem Ionen-responsiven Polyzwitterion modifiziert werden. Als Funktionalisierungsmethoden werden das reaktive Pore-filling und die Pfropfung von Polymerketten mittels ATRP als "Grafting-from"- Methode gewählt.

Beim Pore-filling werden die Poren einer PET1000 Membran (nomineller Porendurchmesser 100 nm) mit einem Hydrogel gefüllt, welches durch bestimmte äußere Stimuli in den Poren quillt und entquillt. Dadurch verändert sich die Maschengröße des Hydrogelnetzwerks, so dass die Größe der Partikel, die die Membran passieren können, durch Ionen und Temperatur eingestellt werden kann, wie in Abbildung 3.1 skizziert.

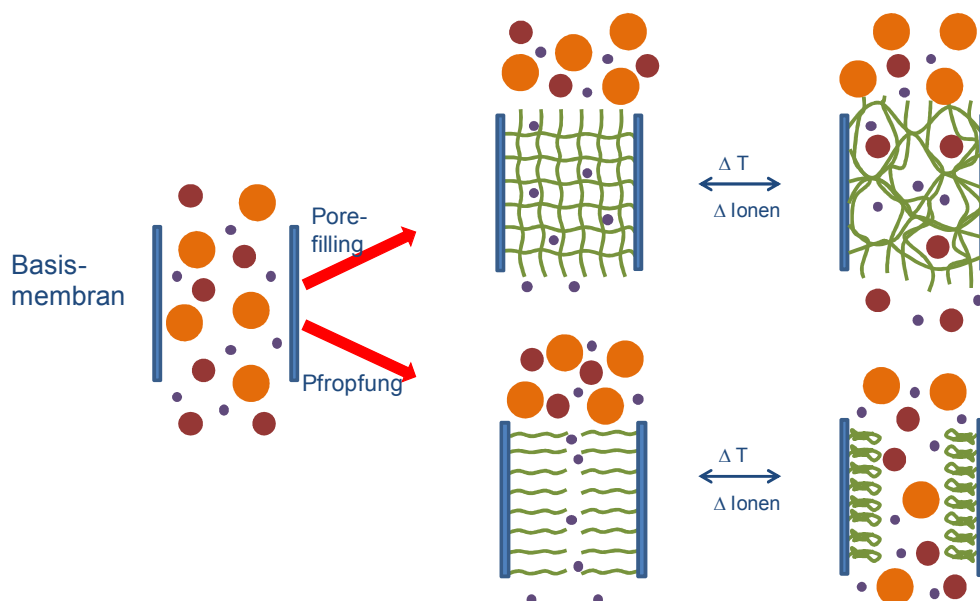


Abbildung 3.1: Modifikationstechniken einer Membran: (oben) Modifikation mittels Pore-filling; (unten) Pfropfung von Polymerbürsten in den Membranporen

Zunächst soll eine Methode entwickelt werden um Copolymere aus NIPAAm und einem Zwitterion in Form von Hydrogelen zu synthetisieren. Da die Hydrogelsynthese mittels photoinitiiert Polymerisation einfach zu realisieren und schon vielfach erfolgreich eingesetzt worden ist, soll der Fokus zunächst auf diese Polymerisationstechnik gelegt werden. Des Weiteren wird aber auch die redox-initiierte Polymerisation angewendet. Dabei soll der Einfluss von Parametern wie

Initiatorart und -konzentration, der Monomeranteile oder auch der Reaktionstemperatur auf die Eigenschaften des Gels untersucht werden. Durch rheologische Studien, TOC-Messungen, Elementaranalysen und IR-Spektroskopie soll der Erfolg der Synthese bewertet und optimiert werden.

Die Eigenschaften, besonders die Responsivität auf Temperatur und Ionen sollen mithilfe von Quellungsmessungen, rheologischen Untersuchungen und REM-Aufnahmen untersucht werden. Nach erfolgreicher Synthese der Temperatur- und Ionen-responsiven Hydrogele sollen die Erkenntnisse auf das Pore-filling übertragen werden, wo die Gele innerhalb der Poren synthetisiert werden. Die mittels Pore-filling modifizierten Membranen sollen dabei vor allem durch Permeabilitäts- und Diffusionsexperimente mit Dextranen auf ihre Ionen- und Temperatur-Responsivität hin untersucht werden.

Des Weiteren sollen PET80 Membrane durch Pfropfung von Polymerketten auf die äußere und innere Membranoberfläche modifiziert werden (siehe Abbildung 3.2). Es zeigte sich, dass um das volle Potential Stimuli-responsiver gepfropfter Membranen zu nutzen, eine gut kontrollierte Struktur mit kleiner Polydispersität der Ketten optimal ist. Dies ist besonders für Membranen mit kleinen Poren wichtig, da die Poren andernfalls durch zu lange Ketten zugesetzt werden. Bei zu schnellem Polymerwachstum können die gepfropften Ketten an der äußeren Membranoberfläche schneller wachsen als die im Inneren, also an den Porenwänden. Dies führt dazu, dass die Eigenschaften der Membran vor allem durch die äußere Pfropfschicht kontrolliert wird und beispielsweise beim Kollabieren der Ketten eine Polymerschicht auf der Membran entsteht, welche die Poren verstopft. Da in dieser Arbeit Membranen im Ultrafiltrationsbereich verwendet werden, wurde großer Wert auf eine gut kontrollierte und gleichmäßige Funktionalisierung gelegt, da sonst die Poren schnell vollständig blockieren können. Daher soll hier die vielfach erfolgreich eingesetzte ATRP Technik zum Einsatz kommen. Diese ermöglicht nicht nur gut kontrollierte Längen der Polymerketten sondern auch die Pfropfung verschiedener Architekturen. Zum einen soll eine Blockstruktur gepfropft werden bei der die Blöcke aus PNIPAAm und dem Polyzwitterion nacheinander auf dem jeweils anderen Block aufgepfropft werden. Eine derartige Struktur ermöglicht, in Abhängigkeit von Ionen und Temperatur, das stufenweise oder das vollständige Öffnen der Poren. Beim Vorhandensein des Stimulus von Temperatur oder Ionen

öffnen sich die Poren nur teilweise und beim Vorhandensein beider Stimuli öffnet sie sich vollständig. Zum anderen soll eine cogeopfropfte Struktur erzeugt werden, bei der die Blöcke aus PNIPAAm und Polyzwitterion nebeneinander direkt auf der Membranoberfläche gepfropft sind. Bei dieser Struktur ist die Porengröße stabil gegenüber dem Wechsel eines Stimulus. Erst wenn beide Stimuli aktiv sind kollabieren beide Blöcke, so dass die Pore vollständig geöffnet wird. Beide Strukturen und ihre Eigenschaften werden in Abbildung 3.2 skizziert.

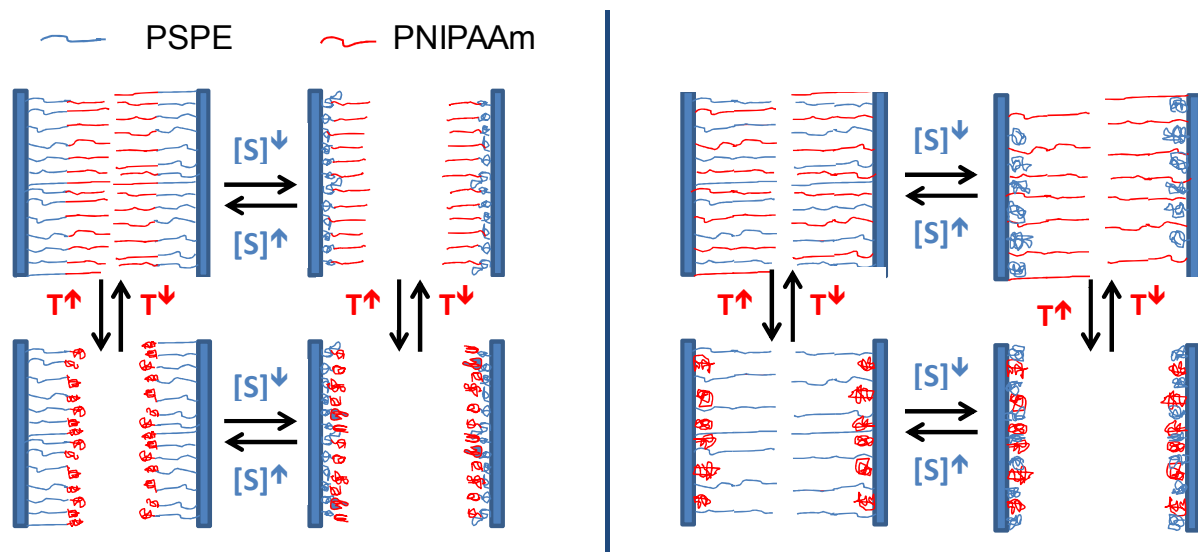


Abbildung 3.2: Strukturen die mittels SI-ATRP-Technik erzeugt werden können; (links) Blockstruktur: Die Porengröße kann mittels Temperatur (T) oder Ionenkonzentration (S) eingestellt werden; (rechts) cogeopfropfte Struktur: Die Porengröße ist stabil gegenüber einer Änderung der Temperatur oder Ionenkonzentration, öffnet sich jedoch vollständig wenn beide Stimuli aktiv sind

Zunächst sollen die Synthesebedingungen optimiert werden, so dass eine gleichmäßige Pfropfung, die nicht die Poren verstopft, realisiert werden kann. Die Charakterisierung soll zum großen Teil mittels Permeabilitätsmessungen erfolgen, wobei der Porendurchmesser nach Pfropfung mittels Hagen-Poiseuille-Modell berechnet werden kann. Durch Permeabilitätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Salzlösungen soll auch die Responsivität auf diese Stimuli überprüft werden. Zusätzlich soll die Porengröße aus Diffusionsmessungen mit Dextranen abgeschätzt werden. Diese Messungen sollen zudem Aufschluss über die synthetisierte Pfropfstruktur der Membran liefern.

Des Weiteren soll der Einfluss der Architektur untersucht werden. Dafür soll zusätzlich eine Architektur zwischen den beiden bereits erwähnten Architekturtypen synthetisiert werden, bei der die Membran mit einem nicht vernetzten aber statistisch verteiltem Polymer gepfropft ist. Für die Synthese einer derartigen Architektur wird

die PIGP Methode (Plasma Induced Graft Polymerization) angewendet, mit der Bürsten in die Poren von PET400 Membranen gepropft werden. Anschließend werden die Eigenschaften der Membranen mit unterschiedlichen Architekturen verglichen und der Einfluss der Architektur diskutiert.

4. Ergebnisse

Zunächst wurde die Synthese von PNIPAAm-co-PSPP bzw. PSPE Gelen untersucht und optimiert. Anschließend wurden die Kenntnisse aus der Gelsynthese auf das Pore-filling der Membranen übertragen. Als Zwitterion wurde zunächst SPP (N,N-Dimethyl-N-(2-methacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium betain) für alle Bulkgele verwendet. Anschließend wurde für das Pore-filling aufgrund von Lieferproblemen SPE (N,N-dimethyl-N-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium betain) benutzt. Beide unterscheiden sich lediglich dadurch, dass im SPP ein Stickstoff- und Wasserstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt worden ist, wie aus den Strukturformeln in Abbildung 4.1 zu sehen ist. Ansonsten zeigen sie sehr ähnliche Eigenschaften.

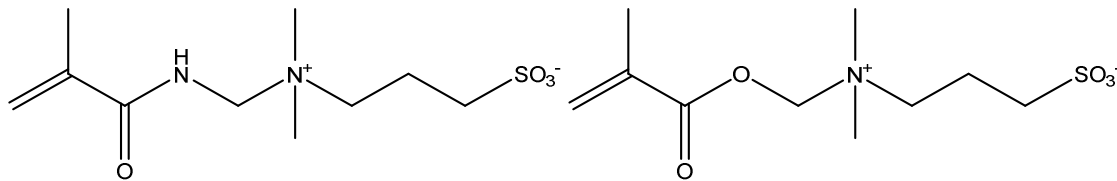


Abbildung 4.1: Strukturformeln von SPP (links) und SPE (rechts)

4.1 Synthese von Hydrogelen mittels UV-Polymerisation

Bei der Synthese von Hydrogelen mittels UV-Polymerisation wurden die Gele mit UV-Strahlung mit einer Intensität von etwa 30 mW/cm² bestrahlt. Damit die Gele nicht beschädigt werden, wurde die hoch energetische Strahlung unterhalb von 300 nm durch eine Glaspetrischale gefiltert. Für die Reaktion wurden verschiedene Initiatoren eingesetzt, welche durch die UV-Strahlung zerfallen und Radikale erzeugen, wodurch die Polymerisation gestartet wird. Zur Optimierung der Synthese wurden verschiedenen Parameter variiert und der Erfolg durch verschiedene Methoden geprüft.

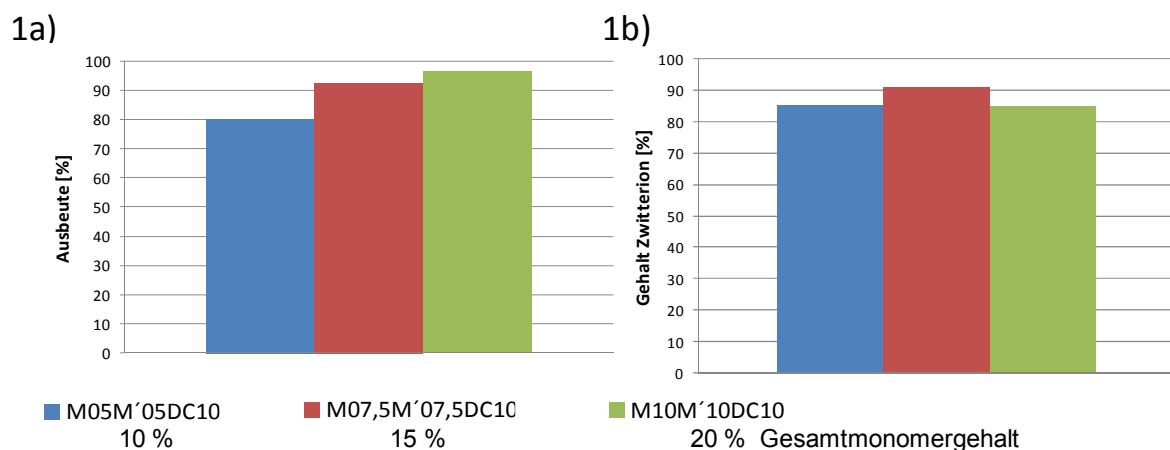
4.1.1 Synthese mittels Standardinitiator

Da sich der Initiator Darocur[®] 1173 in vorherigen Arbeiten als effizient für die UV-Polymerisation von PNIPAAm-Hydrogelen erwiesen hat, wurde dieser ebenfalls für

die Synthese von PNIPAAm-co-PSPP bzw. PSPE Gelen angewendet. Um optimale Syntheseparameter zu finden, wurde der Einfluss der Monomerkonzentration, des Vernetzergehalts und des zwitterionischen Anteils variiert. Zur Beurteilung der erfolgreichen Synthese wurden die Ausbeute, der Gehalt des Zwitterions, sowie die mechanische Festigkeit des Hydrogels bestimmt. Letzteres wurde aus den Speichermodulen, welche aus rheologischen Untersuchungen stammen, geschlossen. Der Gehalt des Zwitterions wurde quantitativ mittels Elementaranalyse bestimmt und einen qualitativen Nachweis lieferten IR-Spektren. Durch UV/VIS-Spektren wurde sichtbar, ob die verschiedenen Hydrogelkomponenten einen Zerfall des Initiators womöglich behindern.

4.1.1.1 Ausbeute des Hydrogels und Gehalt des Zwitterions

Abbildung 4.2 zeigt die Ausbeute des Hydrogels und den Gehalt an Zwitterionen bei verschiedenen Monomerkonzentrationen und Vernetzeranteilen. Die Ausbeute nimmt mit steigendem Monomergehalt zu. Bei einem Gesamtmonomergehalt von 10 % beträgt die Ausbeute 80 % und steigt bis auf 95 % bei einem Monomergehalt von 20 %. Auf den Gehalt des Zwitterions im Hydrogel hingegen, scheint der Vernetzeranteil keinen Einfluss zu haben. Dieser schwankt zwischen 85 bis 90 % was auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden kann. Ähnlich verhält es sich bei der Variation des Vernetzeranteils. Mit zunehmendem Vernetzeranteil steigt die Ausbeute des Hydrogels von 60 % bei 5 % Vernetzeranteil auf über 90 % bei 20 % Vernetzeranteil. Der Gehalt des Zwitterions bleibt jedoch mit 85 % in allen Fällen etwa gleich.



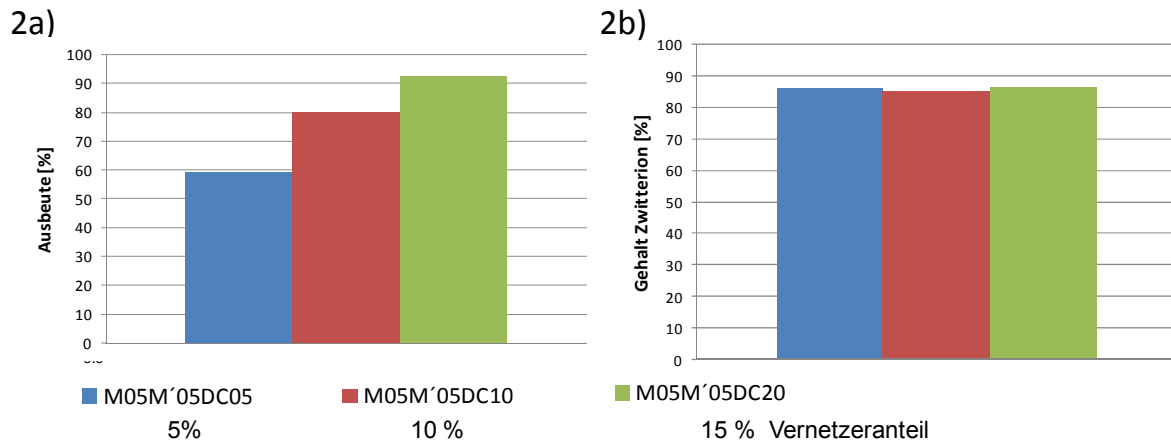


Abbildung 4.2: Einfluss des Monomeranteils (1) und des Vernetzeranteils (2) auf die Hydrogelausbeute (a) und den Gehalt des Zwitterions im Hydrogel (b)

In Abbildung 4.3 ist der Einfluss des Zwitterionengehalts in der Monomerlösung auf die Ausbeute des Hydrogels (a) und auf den Gehalt des Zwitterions im Hydrogel (b) dargestellt. Mit abnehmenden Zwitterionanteil in der Monomerlösung nimmt die Ausbeute des Hydrogels zu. Bei einem Anteil von 70 % beträgt die Ausbeute weniger als 40 %. Bei 50 % zwitterionischem Anteil beträgt sie bereits etwa 80 % und steigt nur geringfügig wenn der Anteil auf bis zu 2,5 % reduziert wird. Der Gehalt des Zwitterions im Gel beträgt für 70, 50 und 30 % etwa 85 bis 90 %. Jedoch ist bei einem zwitterionischen Anteil von 2,5 % in der Monomerlösung kein Zwitterion im Gel nachweisbar.

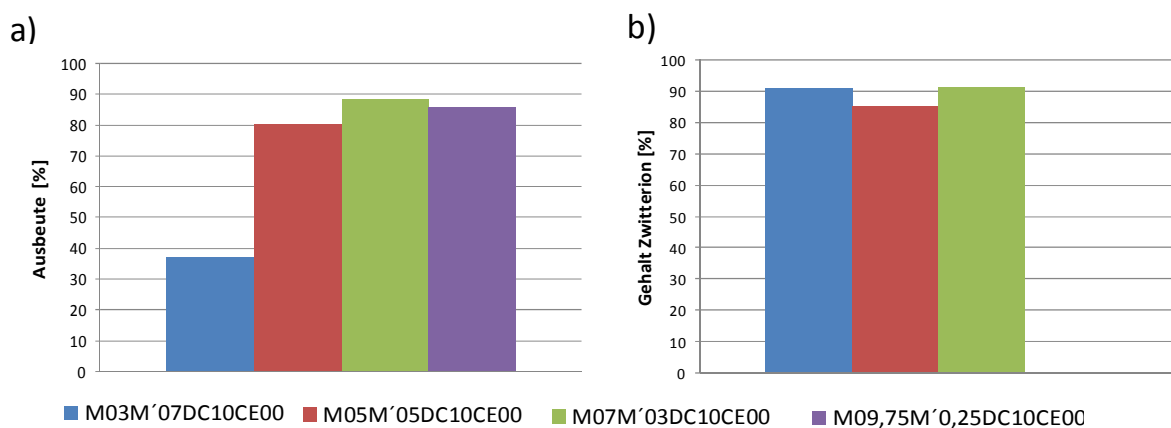


Abbildung 4.3: a) Hydrogelausbeute und b) Gehalt des Zwitterions im Hydrogel in Abhängigkeit des zwitterionischen Anteils in der Monomerlösung

4.1.1.2 Rheologische Untersuchungen

In den Abbildungen 4.4 und 4.5 ist der Einfluss des Monomeranteils und des Initiatoranteils auf das Speichermodul der Hydrogele zu sehen. Bei einem Anstieg des Speichermoduls ist der Gelierungspunkt erreicht, da das Speichermodul das Verlustmodul übersteigt, welches hier etwa 0 beträgt. An dem Gelierungspunkt beginnt die Lösung zu vernetzen, wasist in allen Fällen nach etwa 1 Minute eintritt. Nach nur kurzer Zeit ist dasGel maximal starkvernetzt, was daran zu erkennen ist, dass das Speichermodul nicht mehr ansteigt. Mit zunehmendem Monomeranteil nimmt das Speichermodul und somit die Festigkeit des Hydrogels deutlich zu. Bei einer Erhöhung des Monomeranteils von 10 auf 15 % und von 15 auf 20 % verdoppelt es sich ungefähr. Wird hingegen der Initiatoranteil auf das 2-fache erhöht (von 0,0002 g/l auf 0,0004 g/L) sinkt das Speichermodul sowohl bei einem Gel mit der Komposition M07M'03DC10 als auch bei einem mit der Komposition M03M'07DC10. Wird der Initiatoranteil sogar auf da 4-fache erhöht nimmt das Speichermodul noch weiter ab.

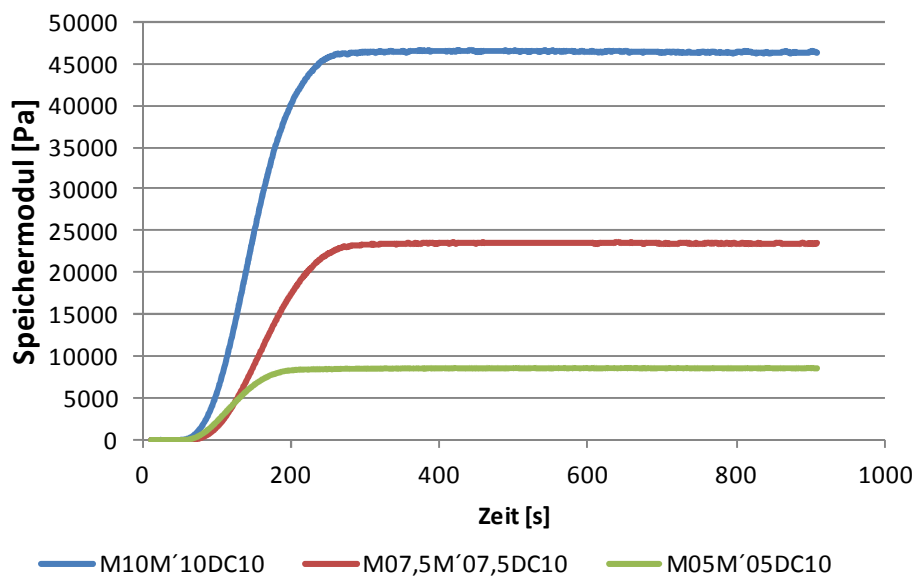


Abbildung 4.4: Einfluss des Monomeranteils auf das Speichermodul in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

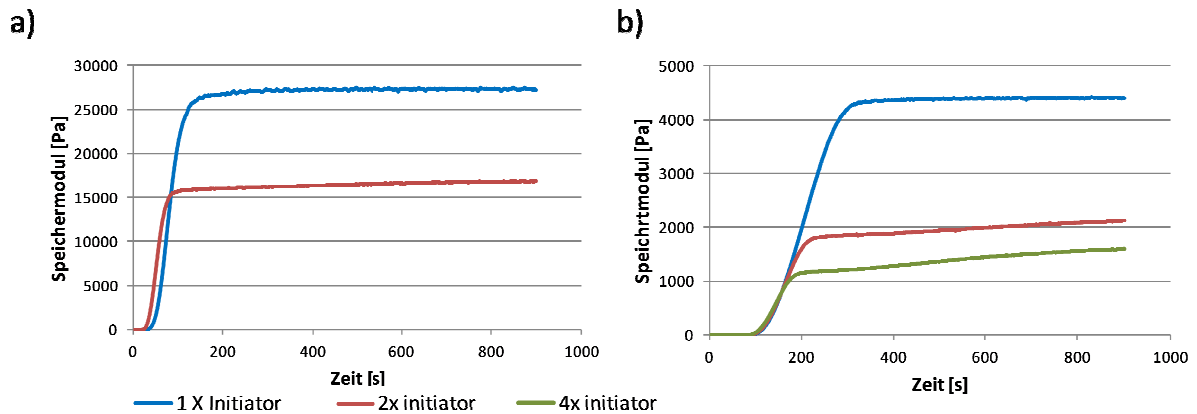


Abbildung 4.5: Einfluss des Initiatoranteils auf das Speichermodul eines Gels mit der Composition a) M07M'03DC10 und b) M03M'07DC10 in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

Mit zunehmendem zwitterionischen Anteil im Hydrogel sinkt das Speichermodul kontinuierlich ab, wie in Abbildung 4.6 zu sehen ist. So sinkt es von 27000 Pa auf etwa 5000 Pa bei einer Zunahme des Zwitterionanteils von 30 % auf 70 %. Wird der zwitterionische Anteil auf 90 % erhöht, bleibt das Speichermodul sogar bei 0 Pa, was zeigt, dass es zu keiner Vernetzung und somit Hydrogelbildung kommt.

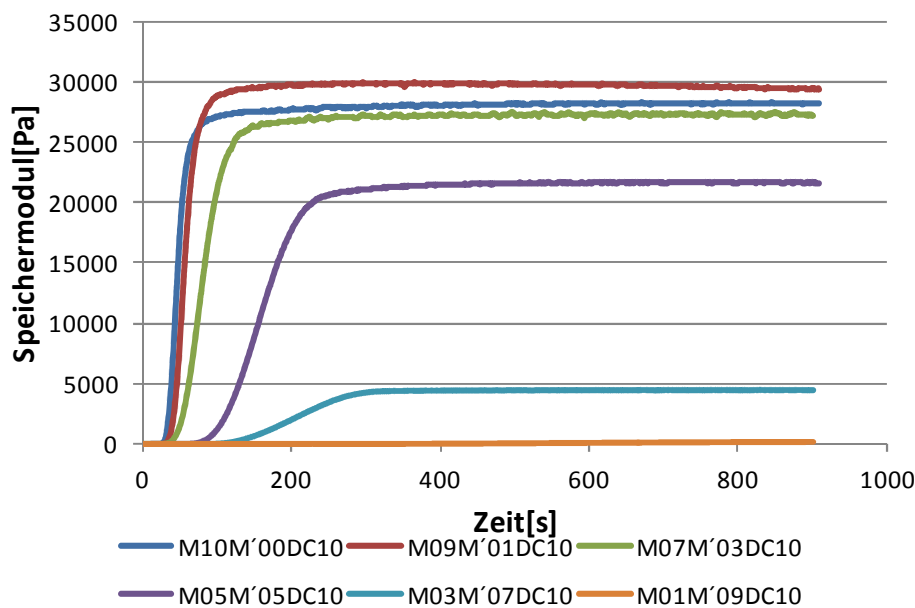


Abbildung 4.6: Speichermodul in Abhängigkeit des zwitterionischen Anteils

4.1.1.3 ATR-IR Spektrum

Für einen qualitativen Nachweis des copolymerisierten Zwitterions im Hydrogel wurden ATR-IR Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 4.7 dargestellt sind.

Die breite Bande bei etwa 3300 cm^{-1} stammt aus der N-H Valenzschwingung des PNIPAAm und des Zwitterions. Die Absorptionsbanden bei 2970 und 2933 cm^{-1} stammen vermutlich aus den Valenzschwingungen der Methyl- und Ethylgruppen. Der Peak bei 1562 cm^{-1} weist auf die Schwingung des monosubstituierten Amids hin [115]. Da all diese Gruppen sowohl in PNIPAAm als auch im Zwitterion vorkommen lassen sich keine Aussagen über die Zusammensetzung des Gels machen, weshalb der Peak bei 1038 cm^{-1} genauer betrachtet werden muss. Dieser stammt aus der SO_3^- Streckschwingung und weist somit auf das Vorhandensein des Zwitterions hin[21]. Für alle vier Hydrogele mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen (70 %, 50 %, 30 %, 2,5 %) lässt sich das Zwitterion im Gel nachweisen, wobei der darauf deutende Peak bei einem zwitterionischen Anteil von 2,5 % recht klein ist.

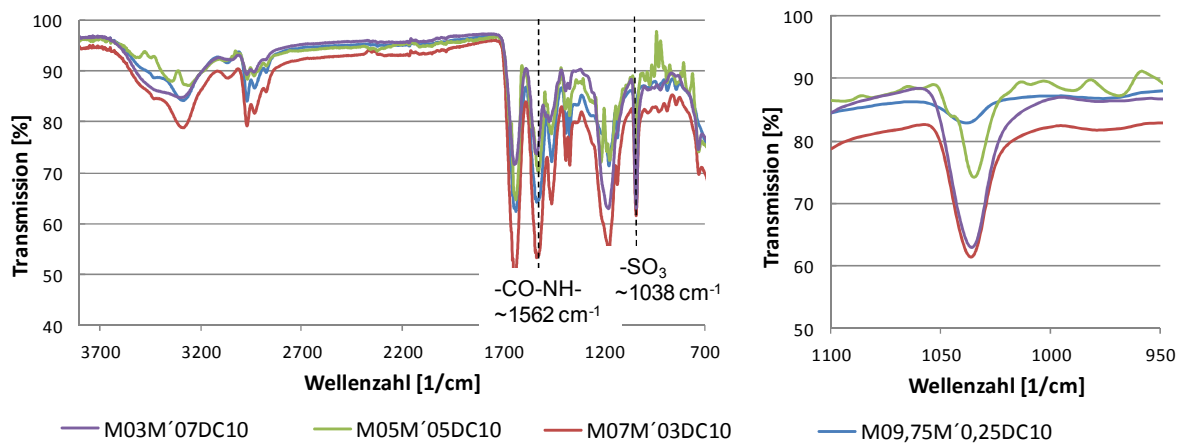


Abbildung 4.7: ATR-IR Spektrum von PNIPAAm-co-PSPP Hydrogelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen (links) und ein Ausschnitt des Spektrums in dem der Peak, der auf das Zwitterion hindeutet, zu sehen ist (rechts)

4.1.2 UV/VIS-Spektrum

Zur Aufnahme der UV/VIS-Spektren wurden die Konzentrationsverhältnisse von Monomeren und Initiatoren so gewählt, wie sie in der Monomerlösung, welche für die Synthese der Gele verwendet wird, benutzt wurden. Dementsprechend wurde für die Initiatoren eine 2 %ige Lösung im Bezug auf den Monomeranteil verwendet. Während der Synthese wurden die Gele mit einer Glaspetrischale abgedeckt um diese vor der kurzwelligen, energiereichen Strahlung zu schützen. Die Petrischale absorbiert die Strahlung unterhalb von 300 nm , weshalb auch das Spektrum erst ab

diesem Wert aufgenommen wurde. In Abbildung 4.8 sind die UV/VIS-Spektren der verschiedenen Initiatoren sowie der Monomere zu finden. Es wird deutlich, dass die Initiatoren Irgacure[®] 500, Irgacure[®] 127 und Irgacure[®] 2959 mit einer deutlich höheren Intensität absorbieren, als die Monomere. Die Initiatoren Irgacure[®] 127 und Irgacure[®] 2959 absorbieren ab etwa einer Wellenlänge von 350 nm, während Irgacure[®] 500 schon bei niedrigeren Wellenlängen absorbiert. Irgacure[®] 500 und Irgacure[®] 2959 absorbieren wesentlich stärker als Irgacure[®] 500. Darocur[®] 1173 absorbiert die UV/VIS Strahlung nur geringfügig.

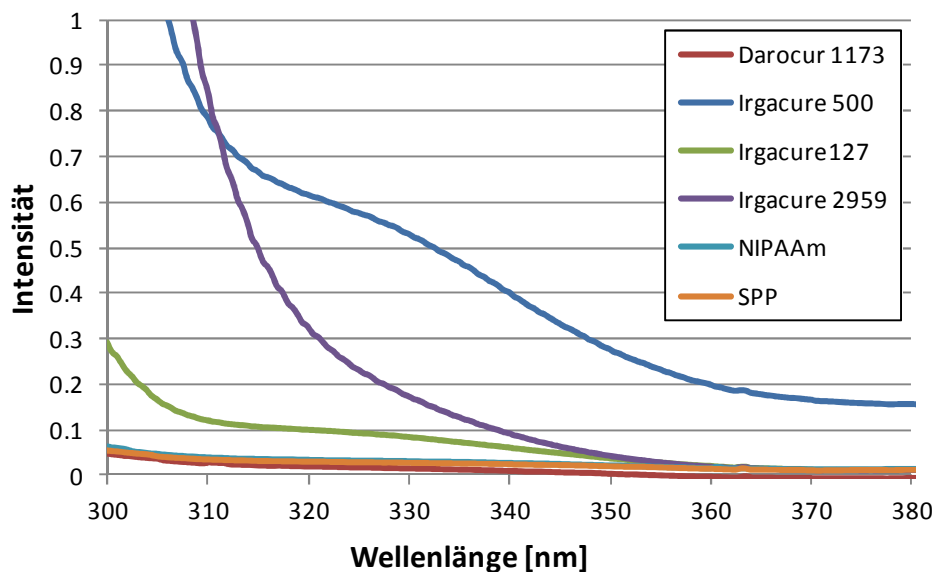


Abbildung 4.8: UV/VIS-Spektrum der für die Hydrogelsynthese getesteten Initiatoren Darocur[®] 1173, Irgacure[®] 500, Irgacure[®] 127 und Irgacure[®] 2959 sowie der Monomere SPP und NIPAAm

4.1.3 Vergleich verschiedener Photoinitiatoren

Zur Optimierung der PNIPAAm-co-PSPP Hydrogelsynthese wurden drei weitere Initiatoren, welche teilweise in Wasser löslich waren, auf ihre Effizienz getestet und miteinander verglichen. Bei den Initiatoren handelte es sich um Irgacure[®] 127, Irgacure[®] 500 und Irgacure[®] 2959. Neben der Initiatorart wurde auch die Konzentration in der Monomerlösung variiert. Um die Hydrogele miteinander vergleichen zu können, wurde der Gehalt des Zwitterions und die Hydrogelausbeute untersucht. Zudem wurde die mechanische Stabilität der hergestellten Gele mittels Rheologie geprüft.

4.1.3.1 Umsatz

In Abbildung 4.9 werden die Ausbeute und der zwitterionische Gehalt der Hydrogele, welche mit drei verschiedenen Initiatoren synthetisiert worden sind, gezeigt. Die Konzentration der Initiatoren betrug dabei jeweils 2 %, wobei die Initiatoren Irgacure® 500 und Irgacure® 127 zuvor in Ethanol gelöst worden sind. Alle hergestellten Gele hatten die Komposition M05M'05DC10. Mit Irgacure® 127 wurde die höchste Ausbeute von etwa 98 % erreicht, während sie bei den beiden anderen Initiatoren etwa 90 % betrug. Der Gehalt des Zwitterions im Gel war für alle drei Initiatoren in etwa gleich. Für Irgacure® 127 und Irgacure® 500 lag er bei etwa 88 %, während er für Irgacure® 2959 leicht auf etwa 84 % sank.

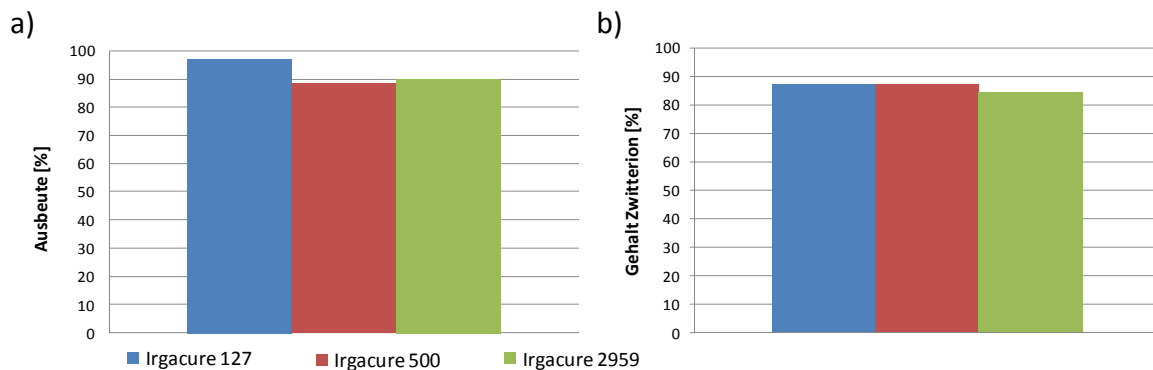


Abbildung 4.9: Einfluss des Initiators auf die Hydrogelausbeute (a) und den Gehalt des Zwitterions im Hydrogel (b)

Da sich zeigte, dass mit dem Initiator Irgacure® 127 die höchste Hydrogelausbeute erzielt wird, wurde der Einfluss der Konzentrationen in der Monomerlösung untersucht. Es zeigte sich, dass eine höhere Initiatorkonzentration zu einer höheren Hydrogelausbeute führt. Bei einer Konzentration von 1 %, bezogen auf den Monomeranteil, betrug die Ausbeute 87 %, bei 2 % erhöhte sie sich auf 97 % und bei 3 % stieg diese auf fast 100 % an. Auf den Gehalt des Zwitterions im Hydrogel hingegen hatte die Initiatorkonzentration nahezu keinen Einfluss. Bei 1 und 3 % betrug der Gehalt etwa 90 % und bei 2 % etwa 88 %, was wahrscheinlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen ist.

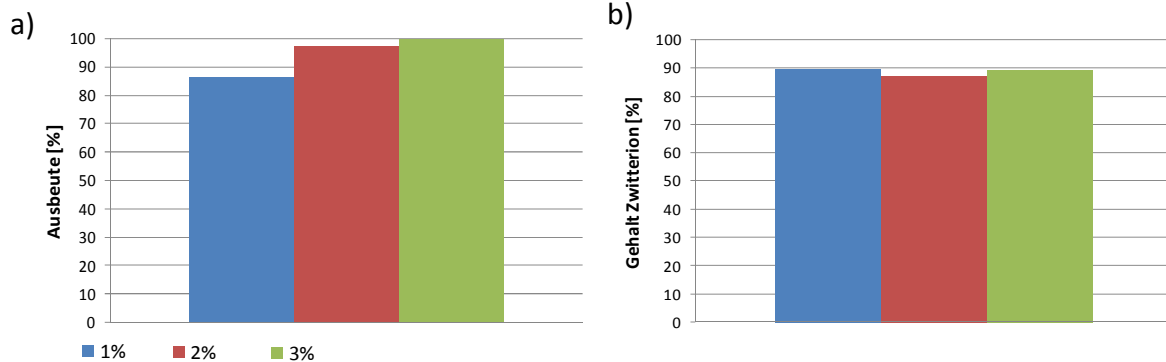


Abbildung 4.10: Einfluss der Konzentration des Initiators Irgacure® 127 auf a) die Hydrogelausbeute und b) den Gehalt des Zwitterions im Hydrogel

Um die Effizienz des Initiators Irgacure® 127 weiterhin zu testen, wurden Hydrogele mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen synthetisiert. Die Konzentration des Initiators in der Monomerlösung betrug dabei 2 %. Es wurden Gele mit den Kompositionen M09,75M'00,25DC10, M09,5M'00,5DC10, M09M'01DC10, M07M'03DC10 und M07M'03DC10 hergestellt, so dass der zwitterionische Anteil variierte, der Gesamtmonomeranteil jedoch immer 10 % betrug. In Abbildung 4.11 ist die Hydrogelausbeute in Abhängigkeit des zwitterionischen Anteils aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ausbeute mit zunehmendem zwitterionischen Anteil stark abnimmt. Bei einem Anteil von 2,5 % beträgt sie etwa 100 % während sie bei einer Verdopplung des Anteils bereits auf 85 % absinkt. Bei einer weiteren Verdopplung sinkt sie zwar nicht mehr so massiv aber immer noch deutlich auf 81 %. Bei einem zwitterionischen Anteil von 30 % beträgt sie noch 75 % und sinkt sogar auf 69 % ab bei einem Anteil von 50 %. Noch größere Anteile führten dazu, dass das Hydrogel sehr instabil wurde und die Hydrogelausbeute nicht mehr überprüft werden konnte.

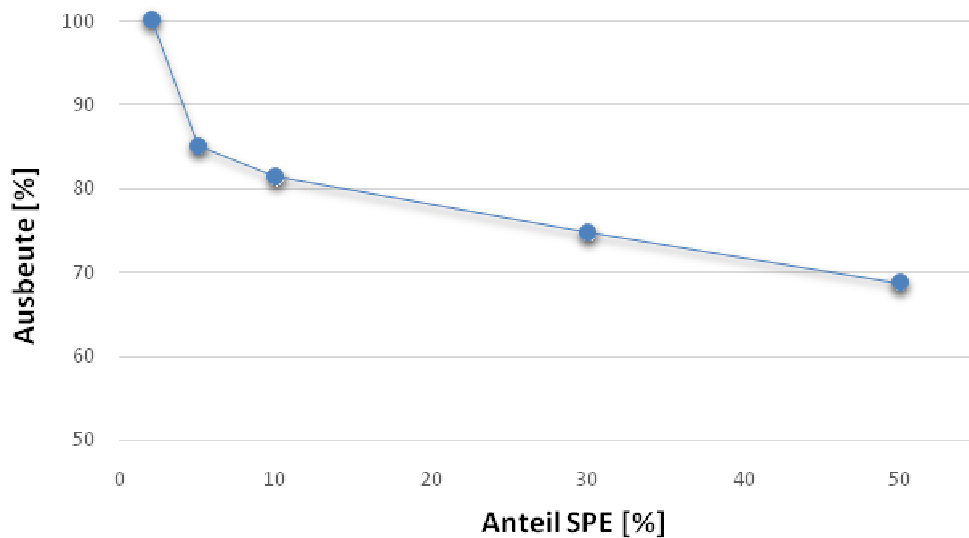


Abbildung 4.11: Einfluss des Anteils an zwitterionischem Monomer auf die Ausbeute des Hydrogels unter Benutzung des Photoinitiators Irgacure® 127 in einer Konzentration von 2 %

4.1.3.2 Rheologische Untersuchungen

In Abbildung 4.12 sind die Speichermodulverläufe für die Polymerisation mittels dreier verschiedener Photoinitiatoren dargestellt. Die Konzentration der Photoinitiatoren betrug jeweils 2 % in der Precursorlösung und entsprach der Zusammensetzung M05M'05DC10. Wie zu sehen ist, setzt die Gelierung für das Gel, welches mittels Irgacure® 500 und Irgacure® 2959 synthetisiert worden ist, bereits nach etwa einer Minute ein. Anschließend steigt das Speichermodul stark an und erreicht nach 10 bzw. sogar nach etwa 3 Minuten das Maximum. Die Gelierung bei der Hydrogelsynthese mit dem Initiator Irgacure® 127 beginnt erst nach etwa 2 Minuten und der Speichermodulverlauf steigt flacher an, als bei den beiden anderen Initiatoren. Das Speichermodul erreicht das Maximum erst nach etwa 15 Minuten bei etwa 2400 Pa. Somit führte der Initiator Irgacure® 127 zu einem höheren Speichermodul des Gels als die Initiatoren Irgacure® 500 und Irgacure® 2959. Das Speichermodul das mit diesen Initiatoren synthetisierten Gels betrug lediglich 20000 bzw. 9000 Pa.

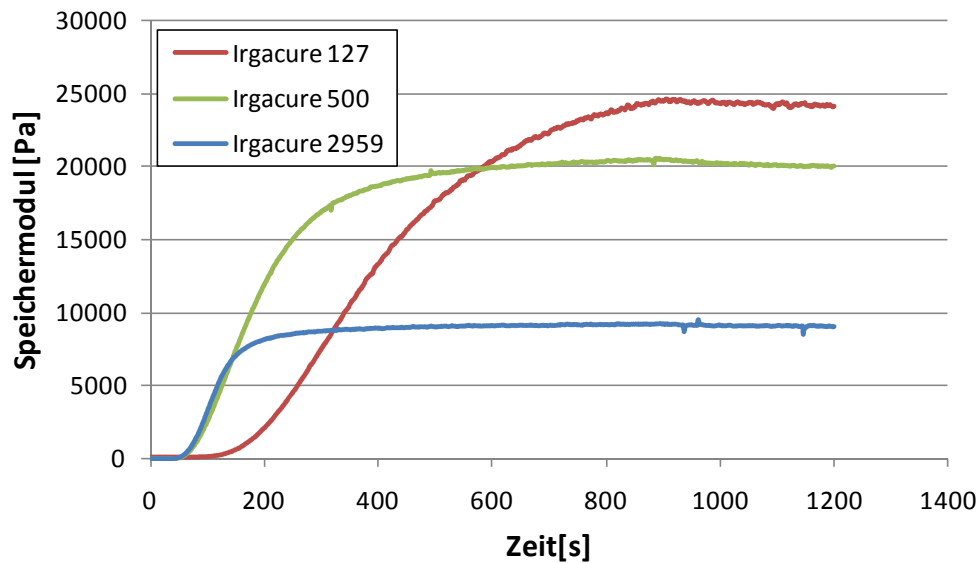


Abbildung 4.12: Einfluss verschiedener Initiatoren bei einer Konzentration von 2 % auf das Speichermodul

Nachdem festgestellt wurde, dass Irgacure® 127 zum höchsten Speichermodul eines PNIPAAm-co-PSPE Hydrogels führt, wurde auch der Einfluss der Konzentration des Initiators untersucht. Wie man aus Abbildung 4.13 entnehmen kann, liegt der Gelierungspunkt bei allen Konzentrationen bei etwa 3 Minuten. Ebenfalls wird das Maximum bei allen nach etwa 15 Minuten erreicht. Eine Konzentration von 2 % führt zum größten Speichermodul, während eine Konzentration von 1 % zum kleinsten führt.

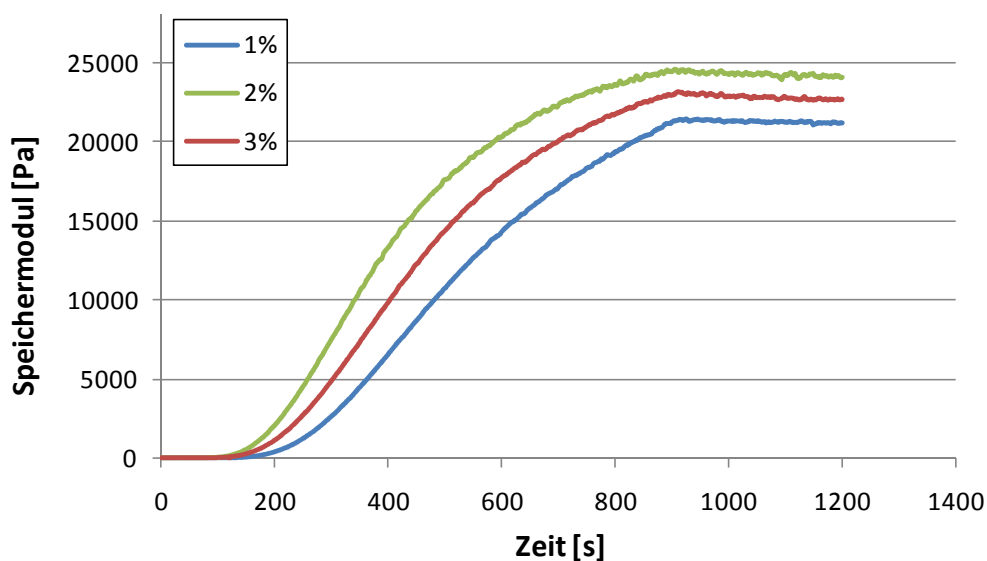


Abbildung 4.13: Einfluss der Initiatorkonzentration auf das Speichermodul eines Gels

4.1.3.3 IR-Spektren

In den vorherigen Untersuchungen zum Initiatorvergleich stellte sich heraus, dass sich Irgacure[®] 127 scheinbar am besten als Initiator zur UV-Polymerisation von PNIPAAm-Hydrogelen mit zwitterionischem Anteil eignet. Daher wurden zusätzlich zur Untersuchung der Zusammensetzung des Gels mittels Elementaranalyse auch IR-Spektren der Gele aufgenommen, die einen eher qualitativen Nachweis des Zwitterions im Gel ermöglichen. In Abbildung 4.14 sind Spektren von fünf Gelen mit unterschiedlichen zwitterionischen Anteilen abgebildet. Wie erwartet sind die für PNIPAAm und PSPE typischen funktionellen Gruppen zu sehen, welche in Abschnitt 4.1.1.3 genauer beschrieben worden sind. Der Peak bei etwa 2250 cm^{-1} ist auf die Valenzschwingungen des CO_2 , welches sich in der Umgebungsluft befand, zurückzuführen und stammt somit nicht vom Hydrogel. Der Peak bei 1038 cm^{-1} , deutet auf das Zwitterion im Gel hin. Die Intensität dieser Bande vergrößert sich mit zunehmendem zwitterionischen Anteil in der Precursorlösung. Dies zeigt, dass auch der zwitterionische Anteil im Copolymer steigt. Auch bei einer geringen Konzentration von 2 % in der Precursorlösung ist das Zwitterion im Hydrogel nachweisbar.

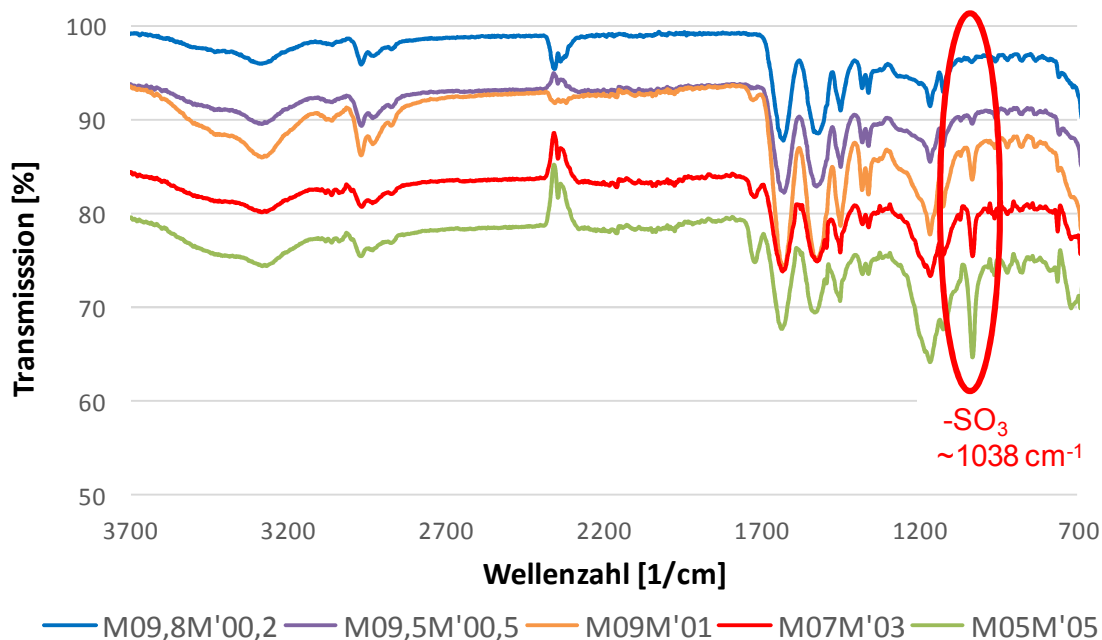


Abbildung 4.14: ATR-IR Spektrum von PNIPAAm-co-PSPP Hydrogelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen hergestellt mit dem UV-Initiator Irgacure[®] 127

4.1.3.4 REM-Aufnahmen der Gele

Der Einfluss des copolymerisierten zwitterionischen Anteils auf die Struktur der Gele wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie sichtbar gemacht. Der Querschnitt der Gele mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Bevor die Struktur der Gele mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht worden ist, wurde den Gelen mittels Gefriertrocknung das Wasser vollständig entzogen. Durch diese schonende Form der Trocknung bleibt die Struktur weitestgehend erhalten. Dennoch ist zu beachten, dass es sich bei den, in den Bildern zusehenden, Maschen nicht um das Netzwerk des Hydrogels im gequollenen Zustand handelt. Dieses besteht aus molekularen Bindungen, welche nicht mit einem Rasterelektronenmikroskop, das eine maximale Auflösung von 10 nm besitzt, dargestellt werden können. Vielmehr handelt es sich um Polymerstränge, welche während der Trocknung durch die Bildung von Aggregaten entstanden sind. Diese, durch Mikrosynärese entstandenen Strukturen, können jedoch Aufschluss über die molekulare Struktur des gequollenen Gels liefern. Aus den REM-Bildern ist ein Einfluss des zwitterionischen Anteils im Gel auf die Struktur des getrockneten Gels zu erkennen. Es gibt eine klare Tendenz zur Vergrößerung der Maschen bei steigendem zwitterionischem Anteil. So liegt die Maschenweite bei einem Anteil von 2 % SPE bei etwa 40-50 μm , bei 10 % SPE steigt sie auf 70-80 μm und bei einem Anteil von 50 % vergrößert sie sich auf bis zu 100 nm.

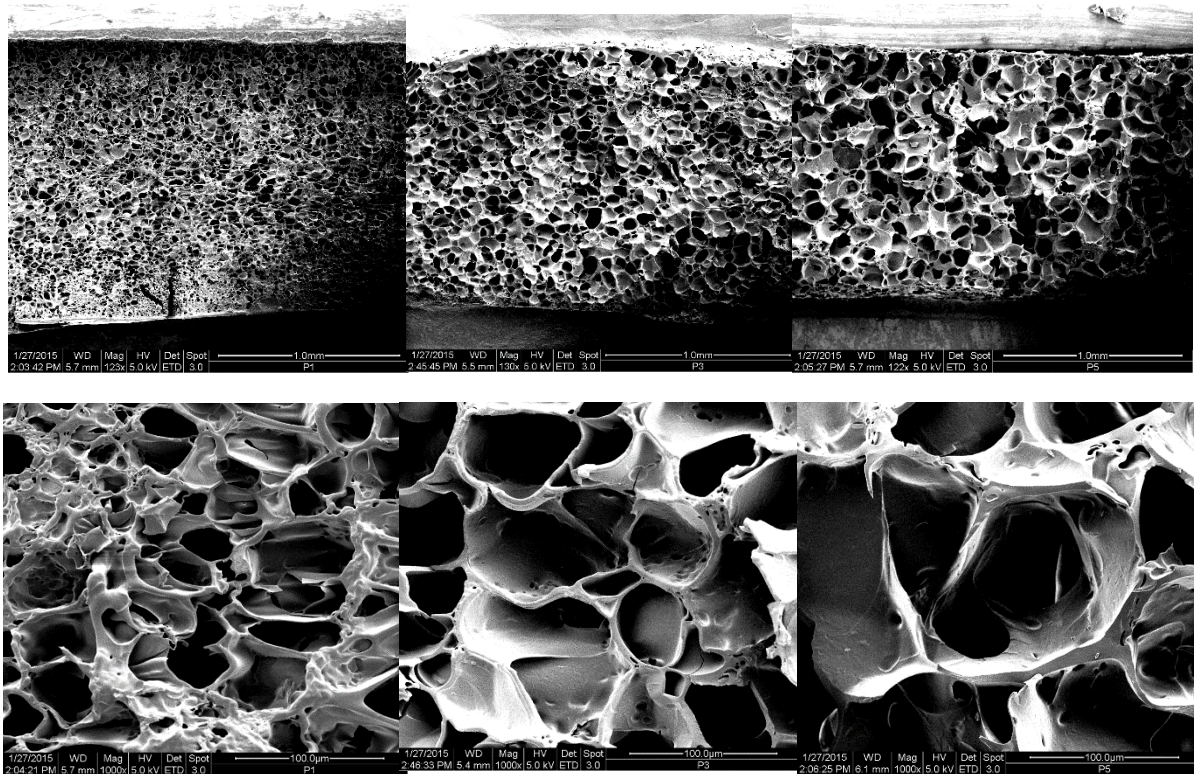


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen der Hydrogelquerschnitte im getrockneten Zustand bei unterschiedlichem zwitterionischen Anteil (links) 2 %, (mittig) 10 % und (rechts) 50 % SPE

4.1.4 Copolymerisationsparameter

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurde die Zusammensetzung der Copolymere mittels ^1H -NMR-Untersuchungen bestimmt. Dazu wurde zunächst eine 5 % Monomerlösung 10 Sekunden lang einer UV-Strahlung ausgesetzt, so dass nur ein geringer Teil der Monomere polymerisiert ist. Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren wurde diese Lösung in Deuteriumoxid gelöst. Anhand der Integrale unter den Signalen konnte nun bestimmt werden, wie viel des Monomers NIPAAm und des Zwitterions abreagiert ist. Beispielhaft für eine Lösung mit einer Zusammensetzung $[\text{NIPAAm}]:[\text{SPP}] = 50:50$ sollen im Weiteren die auftretenden Signale erklärt werden.

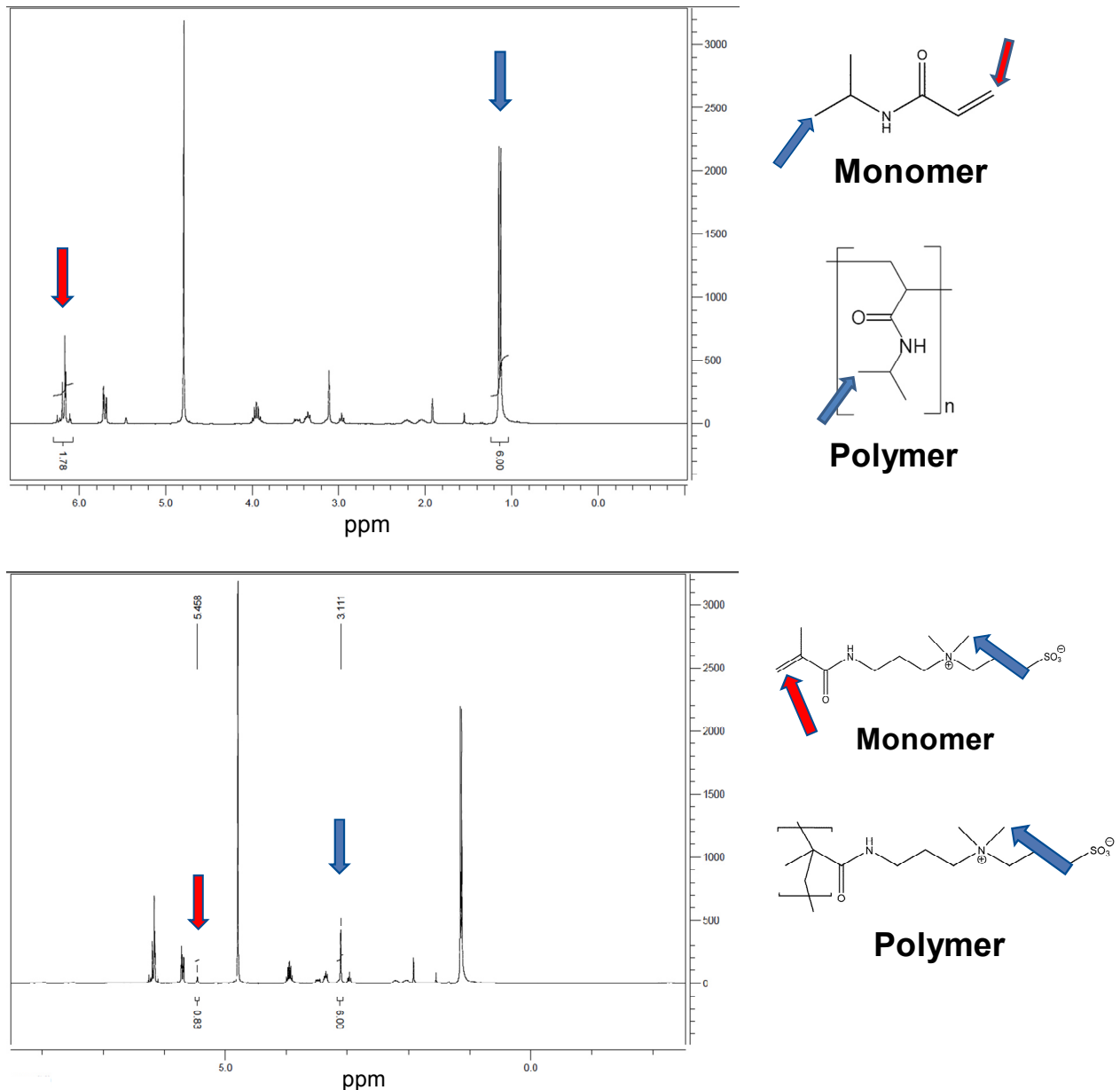


Abbildung 4.15: ^1H -NMR Spektrum einer Monomerlösung der Zusammensetzung [NIPAAm]:[SPE]= 50:50 die teilweise zum Polymer reagiert hat, wobei die Signale des NIPAAm (oben) bzw. des SPP (unten) hervorgehoben werden

Die Signale, welche zur Ermittlung des Umsatzes von NIPAAm verwendet wurden, liegen bei einer chemischen Verschiebung von etwa 1,1 und 6,2 ppm. Das Signal, welches den Methylgruppen zugeordnet werden kann, liegt sowohl beim Monomer als auch beim Polymer von NIPAAm vor. Es stammt von den zwei Wasserstoffatomen der Doppelbindung, welche nur im Monomer vorkommen und das Integral des Signals müsste dementsprechend 2 betragen. Der fehlende Betrag in Prozent ist zum Polymer umgesetzt worden. In diesem Fall sind also 11 % NIPAAm umgesetzt worden. Der Umsatz des SPP wurde auf die gleiche Weise berechnet. Die zur Umsetzung des SPP zu betrachtenden Signale liegen bei 3,2 ppm

(6 Wasserstoffatome) und bei 5,5 ppm (1 Wasserstoffatom). Aus dem Integral, welches aus dem Wasserstoffatom der Doppelbindung stammt, ergibt sich ein Umsatz des SPP von 17 %.

Somit kann das Verhältnis des SPP zum NIPAAm im Polymer berechnet werden. Aus dem Verhältnis wurden nach Mayo und Lewis und Fineman und Ross, wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben die Copolymerisationsparameter ermittelt. Die dazugehörigen Auftragungen sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

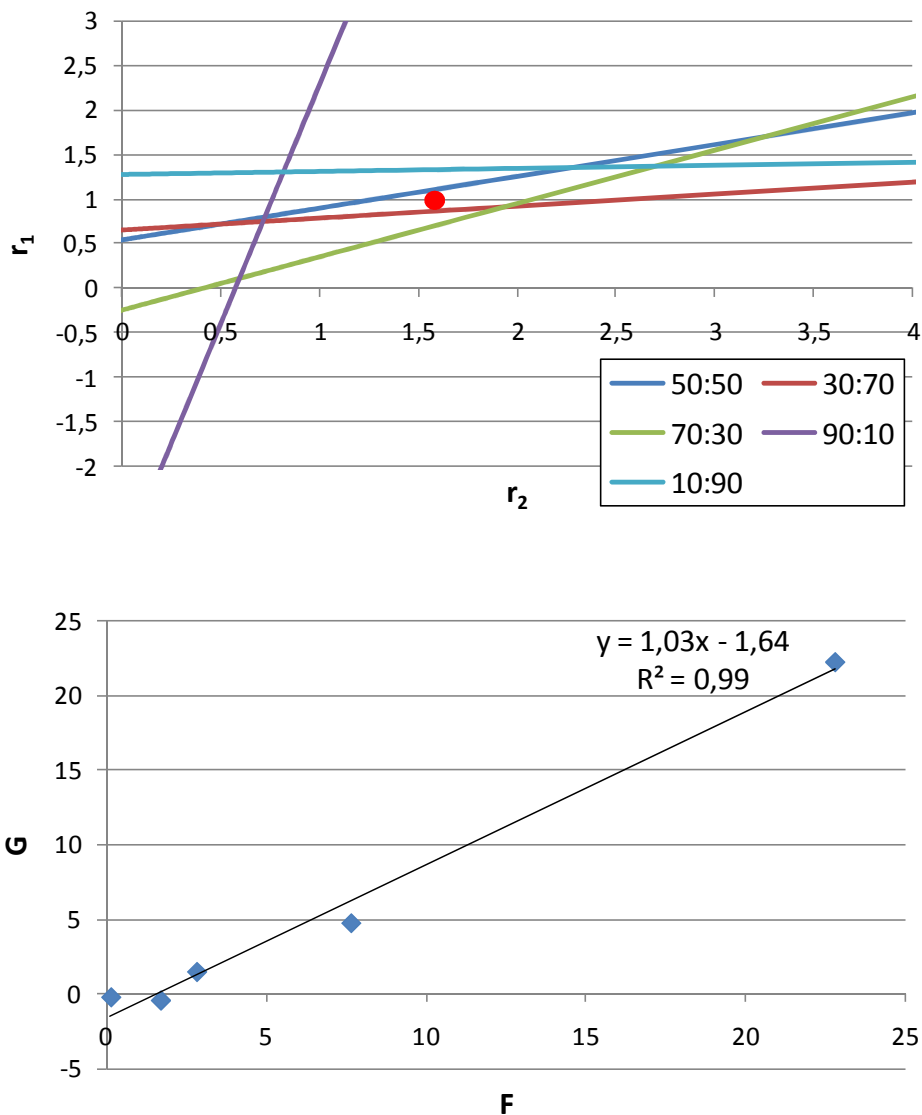


Abbildung 4.16: Graphische Auftragung zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter (oben) nach Mayo und Lewis (vgl. Gl. 8) mit Geraden für verschiedene Zusammensetzungen [SPP]/[NIPAAm] in der Monomerlösung (unten) nach Fineman und Ross (vgl. Gl. 9)

Nach Mayo und Lewis ergeben sich die Copolymerisationsparameter $r_1 = 1$ und $r_2 = 1,6$ und nach Fineman und Ross $r_1 = 1,03$ und $r_2 = 1,64$. Der Korrelations-

koeffizient von 0,99 der Ausgleichsgerade deutet auf einen hohen Grad des linearen Zusammenhangs der einzelnen Punkte hin.

4.1.5 Quellungsverhalten der Gele

Aus dem Quellungsverhalten der Copolymergele lassen sich Aussagen über die Responsivität machen. In Abbildung 4.17 ist der Einfluss der Temperatur auf das Quellungsverhalten von Gelen mit einer Zusammensetzung von M05M'05DC10, welche mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen hergestellt worden sind, dargestellt. Wie zu sehen ist, hat nicht nur die Temperatur sondern auch der zur Synthese verwendete Initiatoranteil einen starken Einfluss auf die Quellung. Bei einem Initiatoranteil von 2 % werden bei allen Temperaturen die höchsten Quellgrade erreicht. Am schwächsten quillt das Gel, welches mit 3 % Initiator synthetisiert worden ist. Alle Gele scheinen Temperatur-responsiv zu sein, wobei sie ähnliche Temperaturverläufe aufweisen. Von 20 auf 30 °C nimmt der Quellungsgrad zu und erreicht sein Maximum. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt er immer weiter ab. Das Gel, welches mit 2 % Initiator synthetisiert worden ist, zeigt die stärkste Abnahme des Quellungsgrads.

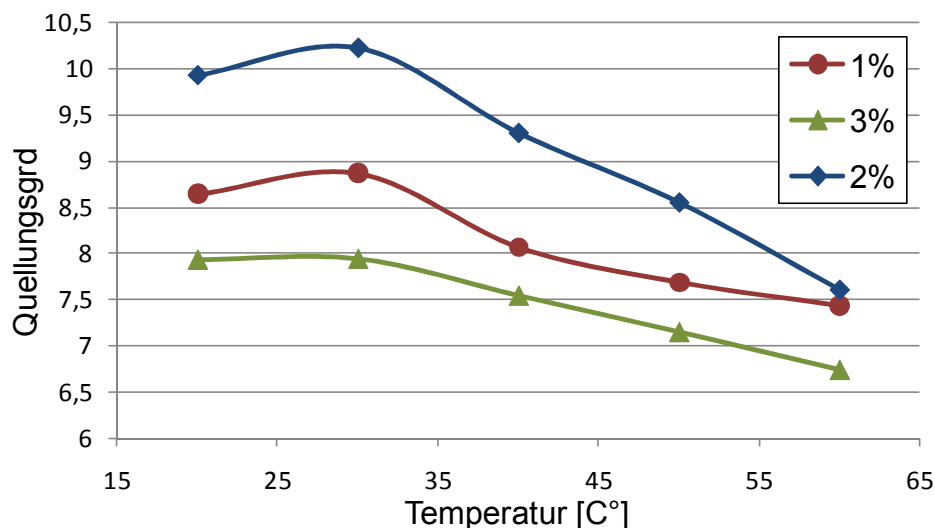


Abbildung 4.17: Quellungsverlauf von Gelen mit einer Zusammensetzung M05M'05DC10 in Abhängigkeit der Temperatur. Die Gele wurden mit verschiedenen Konzentrationen des Initiators Irgacure® 127 synthetisiert.

Zudem wurde der Verlauf der Quellungsgrade von Gelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen von 2 % bis zu 50 % untersucht, was in Abbildung 4.18 gezeigt ist. Hierbei wurde das Zwitterion SPE verwendet. Grundsätzlich gilt, dass in

allen Fällen der Quellungsgrad mit zunehmender Temperatur sinkt. Allerdings ist die relative Abnahme bei kleinen zwitterionischen Anteilen deutlich stärker als bei hohen Anteilen und der Quellungsverlauf flacht mit zunehmendem zwitterionischen Anteil ab. Zudem ist zu sehen, dass der Quellungsgrad bei Temperaturen unterhalb von 25 °C die deutliche Tendenz zeigt mit zunehmendem zwitterionischen Anteil zu sinken. Das Gel mit einem zwitterionischen Anteil von nur 2 % weist die insgesamt stärkste Quellung auf, welche mit zunehmender Temperatur bis auf etwa 20 % des Ursprungswertes abnimmt.

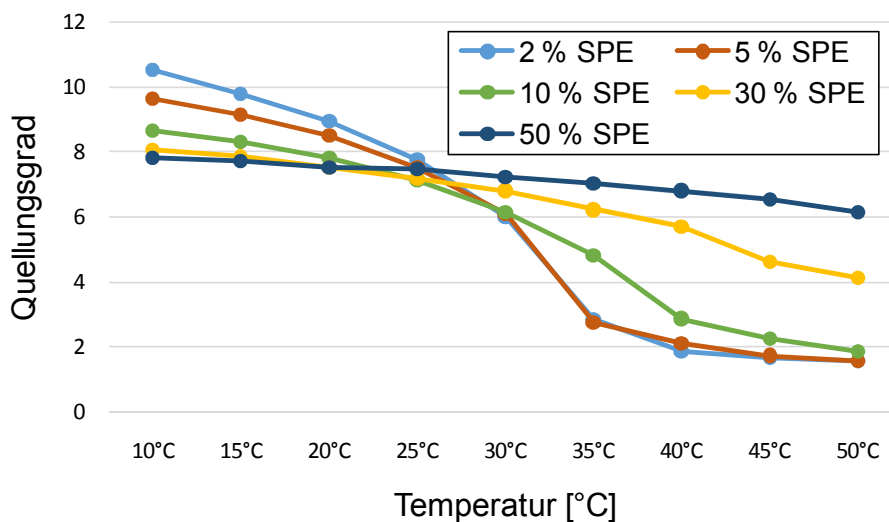


Abbildung 4.18: Quellungsverläufe von Gelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen in Abhängigkeit der Temperatur

Im Weiteren wurde der Einfluss von Ionen auf die Quellung der Hydrogele überprüft. Zunächst wurden drei verschiedene Salze in unterschiedlichen Konzentrationen bei 30 °C getestet. Dabei wurde das Hydrogel mit einem zwitterionischen Anteil von 50 % verwendet, da dieses die stärkste Ionen-Sensivität aufweist. Als Salze wurden KClO_4 , KNO_3 und BaNO_3 gewählt. Da KClO_4 und KNO_3 das gleiche Kation enthalten, kann durch einen Vergleich der Einfluss des Anions auf die Quellung überprüft werden. Hingegen kann durch den Vergleich von KNO_3 und BaNO_3 der Einfluss des Kations überprüft werden. In allen Fällen ist zu sehen, dass die Erhöhung der Salzkonzentration zu einer stärkeren Quellung führt. Im Falle von KClO_4 verursacht eine Konzentration von 10 mmol/L bereits eine deutliche Erhöhung des Quellungsgrads. Dabei führt KClO_4 zu einer stärkeren Quellung als KNO_3 . Somit lässt sich sagen, dass das Anion ClO_4^- für diese Erhöhung verantwortlich ist. Beim Vergleich von KNO_3 und BaNO_3 zeigt sich, dass BaNO_3 zu einer stärkeren Erhöhung

des Quellungsgrades führt. Somit scheint hier das Kation Ba^{2+} für die Erhöhung der Quellung zuständig zu sein.

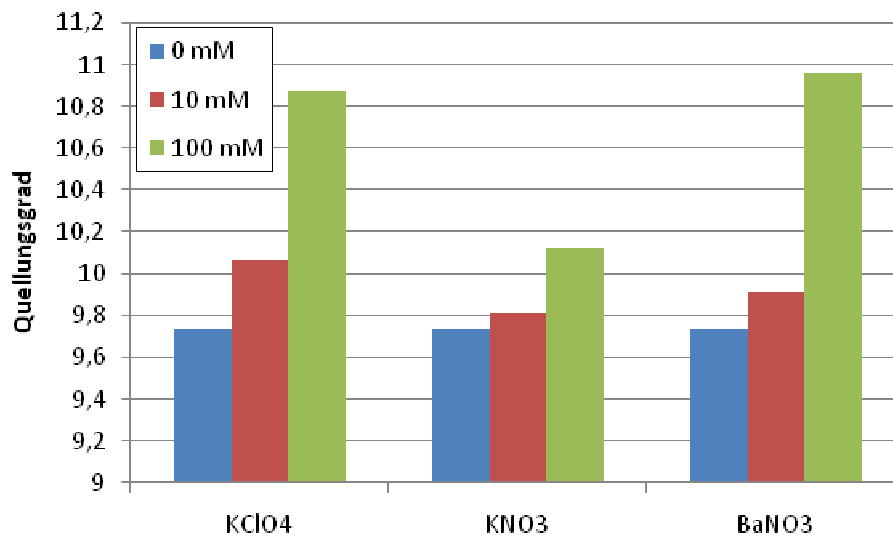


Abbildung 4.19: Quellung eines Hydrogels der Komposition M05M'05DC10 in Abhängigkeit zu verschiedenen Salzen bei 30 °C; die Konzentration der Salze beträgt jeweils 100 mmol/L

Anschließend wurde der Einfluss von KClO_4 und KCl auf die Quellung von PNIPAAm-co-PSPE Gelen mit unterschiedlichem zwitterionischem Anteil verglichen. Da beide Salze das gleiche Kation enthalten, handelt es sich hier um einen direkten Vergleich des Anions ClO_4^- und Cl^- auf das Quellungsverhalten der Copolymergele. Als Temperaturen wurden 10, 20 und 40 °C gewählt. Somit wurde eine Temperatur unterhalb der UCST von PSPE und oberhalb der LCST von PNIPAAm sowie eine dazwischen verwendet. Bei allen Temperaturen wurden Gele mit einem zwitterionischen Anteil von 2,5,10,30 und 50 % getestet. Bei 10 °C, also unterhalb der LCST von PSPE, ist deutlich zu erkennen, dass unabhängig von der Lösung der Quellungsgrad mit zunehmendem zwitterionischem Anteil tendenziell sinkt (Abbildung 4.20). Dabei fällt er im Wasser deutlich von 10,5 bei einem Anteil von 2 % auf 7,8 bei einem Anteil von 50 %. Jedoch führen Ionen, insbesondere das KCl Salz, bei einem zwitterionischen Anteil von nur 2 % zu einem Sinken des Quellungsgrads. Bereits bei einem Anteil von 5 % kommt es zu einem leichten Anstieg. Eine Ausnahme besteht bei 1000 mmol/L KCl , welches weiterhin zu einem Sinken führt. Ab einem Anteil von 30 % führen Ionen, insbesondere KClO_4 , zu einem Anstieg des Quellungsgrades. Dabei gilt, dass der Anstieg bei einer Konzentration von 100 mmol/L höher ist, als bei 10 mmol/L. Bei einem Anteil von 50 % reagiert das Gel am Stärksten auf 100 mmol/L KClO_4 mit einem Anstieg von 7,8 auf 8,6.

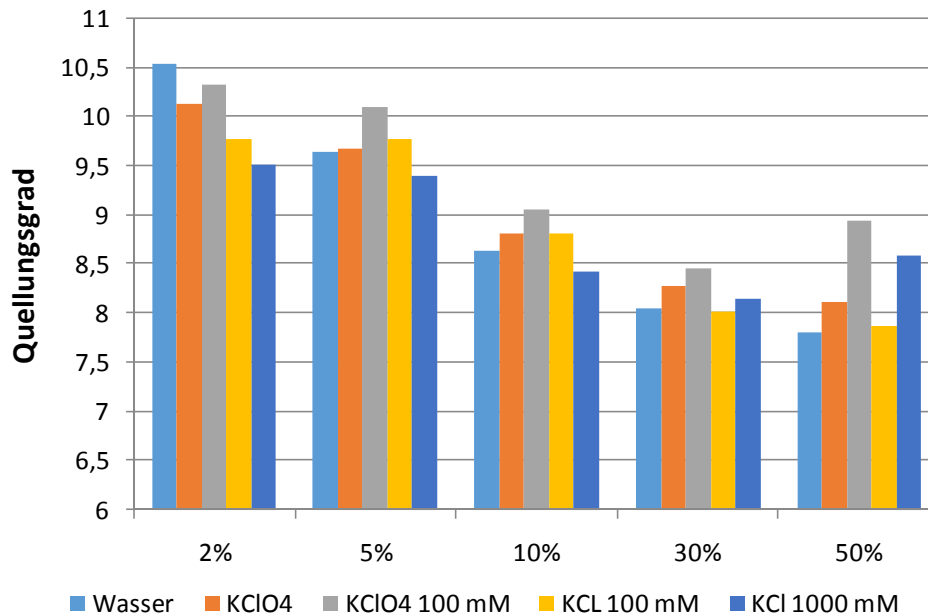


Abbildung 4.20: Quellungsgrade von PNIPAAm-co-PSPE Gelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen in Anwesenheit von verschiedenen Salzen bei einer Temperatur von 10 °C

Bei 40 °C, was einer Temperatur oberhalb der LCST entspricht, verhält es sich genau umgekehrt zu 10 °C, wie in Abbildung 4.21 anhand der Quellungsgrade dargestellt ist. Mit zunehmendem zwitterionischen Anteil nimmt der Quellungsgrad zu. Bei einem Anteil von 2 % beträgt der Quellungsgrad in Wasser etwa 1,8 und wächst bis auf etwa 6,8 bei einem Anteil von 50 %. Gleichzeitig nimmt die Ionen-Responsivität zu. Bei einem Anteil von 2 % nimmt der Quellungsgrad in Anwesenheit von Ionen ab. Bei einem Anteil von 5 % bis 30 % führt nur KCl 1000 mmol/L zu einem Entquellen des Gels. KClO₄ 10 mmol/L und 100 mmol/l sowie KCl 100 mmol/L bewirken einen Anstieg des Quellungsgrads. Bei einem Gel mit einem zwitterionischen Anteil von 50 % führt selbst 1000 mmol/L KCl nicht zu einem Entquellen des Gels.

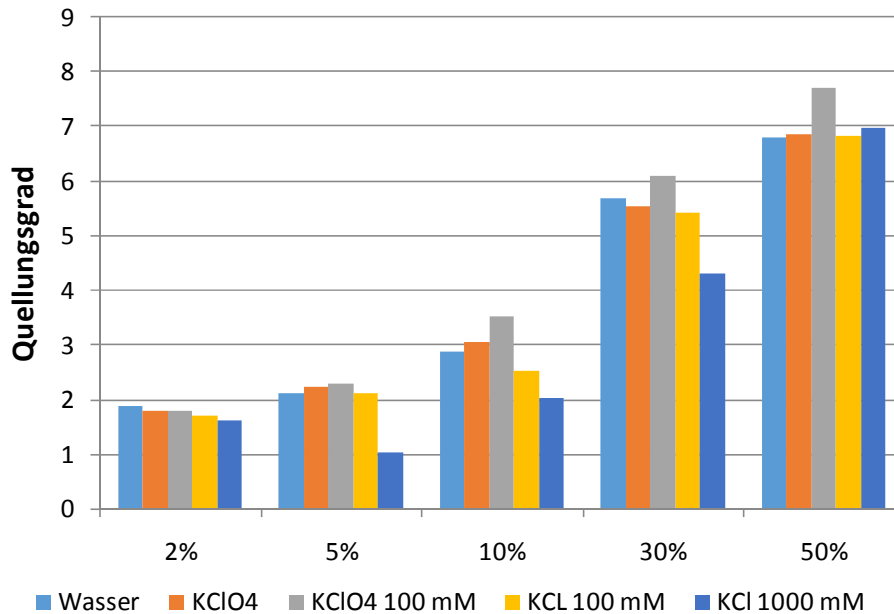


Abbildung 4.21: Quellungsgrade von PNIPAAm-co-PSPE Gelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen in Anwesenheit von verschiedenen Salzen bei einer Temperatur von 40 °C

Des Weiteren wurden Quellungsgrade der PNIPAAm-co-PSPE Gele bei 20 °C gemessen. Diese Temperatur liegt weder oberhalb der LCST von PNIPAAm noch unterhalb der UCST von PSPE. In diesem Fall ist keine Tendenz in Abhängigkeit des zwitterionischen Anteils zu erkennen. Insgesamt sind die Quellungsgrade recht konstant und bewegen sich im Bereich von 7,4 bis 8,5 in reinem Wasser. Bei einem Gel mit einem Anteil von 2 % SPE entspricht der Quellungsgrad etwa 8,5, wobei dieses Gel kaum eine Ionen-Responsivität zeigt. Bei einer Erhöhung des zwitterionischen Anteils bis 30 % sinkt der Quellungsgrad zunächst, wobei die Ionen-Responsivität deutlich zunimmt. Besonders KClO₄ 100 mmol/L führt zu einer stärkeren Quellung, KCl 1000 mmol/L hingegen führt zu einer Entquellung. Bei einem zwitterionischen Anteil von 50 % nimmt der Quellungsgrad wieder leicht zu, besonders in Anwesenheit von KClO₄ 100 mmol/L, aber auch in KCl 1000 mmol/L steigt der Quellungsgrad signifikant von 7,6 in Wasser auf 8,5 in KClO₄ 100 mmol/L.

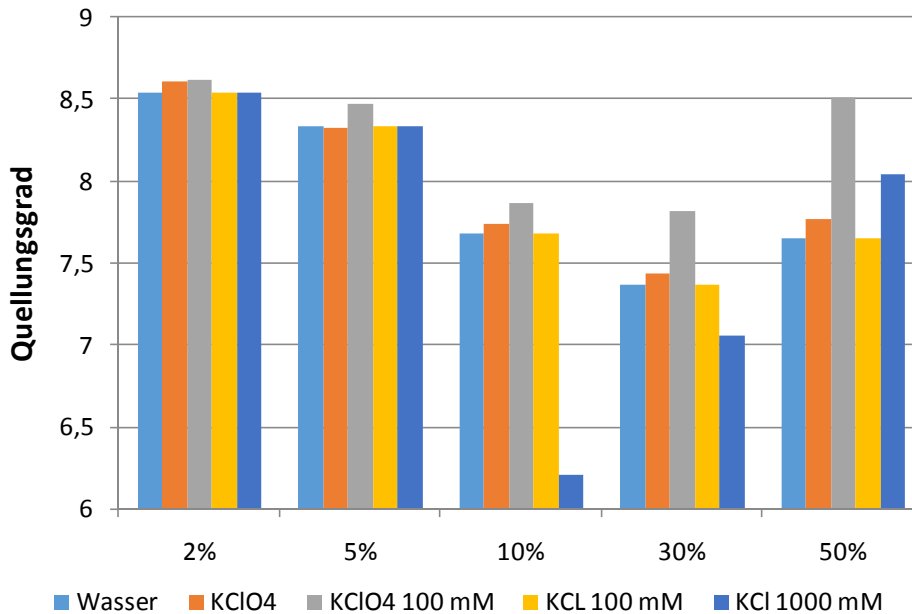


Abbildung 4.22: Quellungsgrade von PNIPAAm-co-PSPE Gelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen in Anwesenheit von verschiedenen Salzen bei einer Temperatur von 20 °C

4.2 Pore-filling mittels UV-Polymerisation

Auf Basis der Erkenntnisse, die aus der Synthese der Copolymerhydrogele gewonnen worden sind, wurden Membranen mittels der Pore-filling Technik modifiziert. Dabei wurde der Initiator Irgacure® 127 mit einer Konzentration von 2 % verwendet, was sich als optimal zur Herstellung der Hydrogele herausgestellt hatte. Zur Verbesserung der Modifikation mittels Pore-filling, insbesondere hinsichtlich der Reproduzierbarkeit, wurden Parameter wie die Temperatur während der Synthese, die UV-Intensität sowie die Vernetzerkonzentration verändert. Des Weiteren wurden die Porengrößenverteilung mittels Permporometrie, sowie die Sensivität auf Ionen überprüft. Zudem wurde die modifizierte Membran mittels REM sichtbar gemacht.

Es muss beachtet werden, dass die Ergebnisse aus den Hydrogelen sich nicht vollständig auf die Membranmodifikation übertragen lassen, da es einige Unterschiede der Systeme gibt. So ist die Hydrogeldicke in den Membranporen viel dünner als die der Bulkhydrogele, was sich auf die benötigte UV-Intensität auswirken kann. Der wesentliche Unterschied bei der Quellung ist die Tatsache, dass es sich bei den Bulkhydrogelen um eine freie Quellung handelt, während in der Membran das Quellen und Entquellen auch von den Porenwänden, an denen das Hydrogel verankert ist, bestimmt wird.

4.2.1 Synthese

Wie in Abschnitt 6.3.2 beschrieben, wurden die PET1000 Membranen mittels Pore-filling modifiziert. Da die Reproduzierbarkeit zwischen den Membranen innerhalb der einzelnen Parametereinstellungen nicht sehr hoch war, wurden die Parameter variiert um diese zu verbessern. Die Monomerkonzentration wurde dabei konstant bei 10 % gehalten. Es wurden acht verschiedene Parametereinstellungen gewählt, die in Tabelle 4.1 beschrieben sind. Bei den ersten beiden wurde die Modifikation mit und ohne Kühlung durchgeführt. Dabei wurde mit Eis gekühlt, so dass die Temperatur etwa 0 °C betrug. Allerdings ist es möglich, dass durch das Aufheizen mittels UV-Strahlung die Temperatur der Membran zwischenzeitlich auch über 0 °C lag. Bei der Parametereinstellung 3 und 4 wurde die UV-Intensität während der Synthese von etwa 20 auf maximal 60 mW/cm² verändert. Zudem wurde auch der Einfluss des Vernetzeranteils geprüft. Es wurden vergleichbare Membranen mit 5 %, 7 % und 10 % synthetisiert. Da die Ergebnisse aus den Bulkhydrogelen möglicherweise nicht genau auf die Modifizierung der Membranen angewendet werden können, wurde zusätzlich auch die Initiatorkonzentration variiert.

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit und des Einflusses der verschiedenen Parameter wurden die Permeabilitäten der einzelnen Membranen bestimmt, welche in Abbildung 4.23 zusammengefasst sind. Da die Permeabilitäten einzelner Membranen, die mit den gleichen Parametereinstellungen hergestellt worden sind, stark voneinander abwichen, wurde kein Durchschnitt gebildet, sondern die Permeabilität jeder einzelnen Membran aufgetragen. Die Membranen mit den Parametereinstellungen 1 bis 3 scheinen tendenziell eher eine geringere Permeabilität bis zu etwa 20000 L/m²hBar aufzuweisen. Allerdings weichen die Werte zwischen den einzelnen Membranen mit gleicher Parametereinstellung um etwa das 20-fache ab. Bei den Parametereinstellungen 4 bis 6 scheinen die Werte deutlich höher zu sein. Jedoch ist die Abweichung noch stärker als bei den zuvor gemessenen Membranen. Bei 7 und 8 scheinen die Werte kleiner zu sein und näher beieinander zu liegen. Insgesamt lässt sich jedoch aufgrund der starken Abweichungen keine klare Tendenz erkennen.

Tabelle 4.1: Verschiedene Syntheseparameter zum photoinitierten Pore-filling bei einem Monomergehalt von 10 %

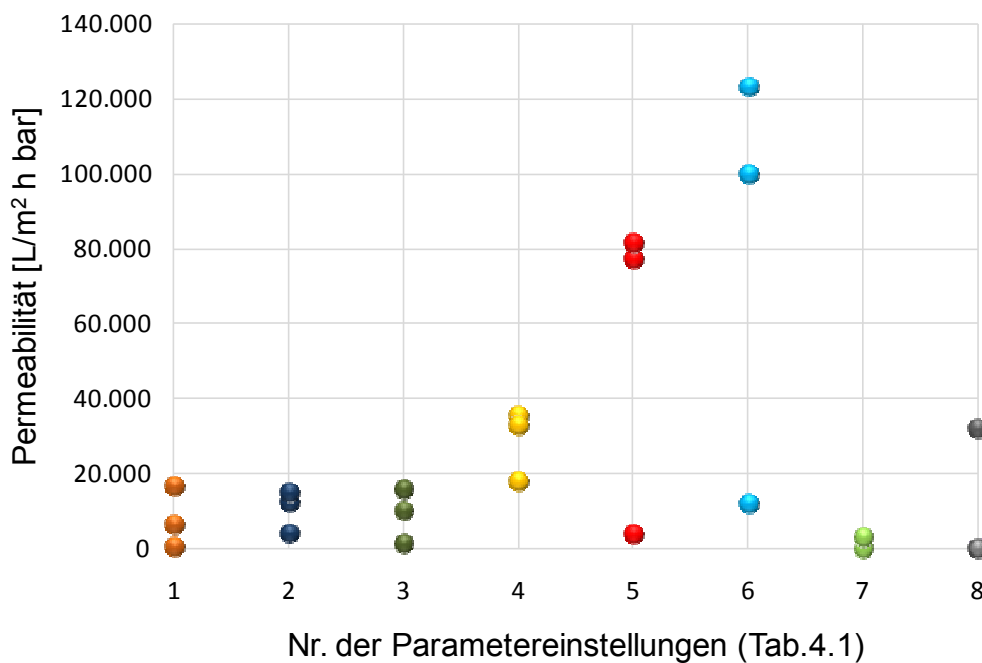
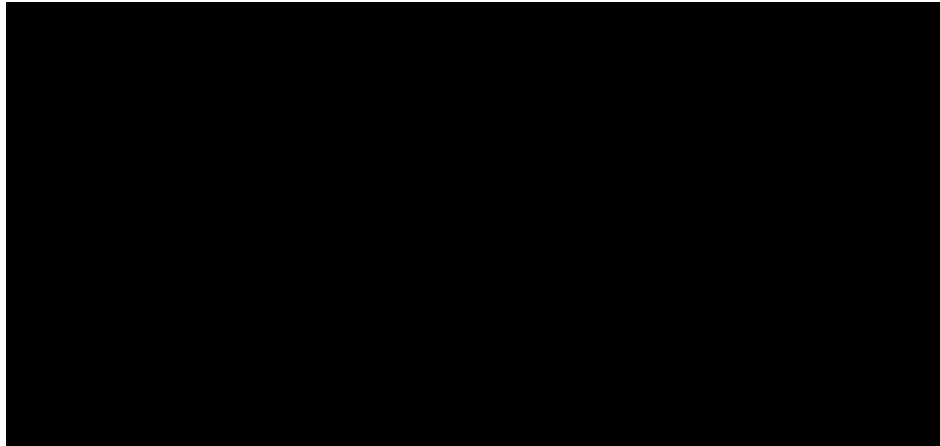


Abbildung 4.23: Permeabilität verschiedener Membranen in Abhängigkeit der Syntheseparameter

4.2.2 Porengrößenverteilung mittels PMI

Mittels PMI wurde die Porengrößenverteilung von einer Basismembran und einer modifizierten gemessen und miteinander verglichen (Abbildung 4.22). Die gemessenen modifizierten Membranen wurden zuvor gefriergetrocknet. Die Basismembran zeigt eine enge Porenverteilung bei etwa 1,6 μm . Die Porenverteilung der modifizierten Membran hingegen ist sehr breit. Die kleinsten Porendurchmesser betragen etwa 0,7 μm und die größten 1,6 μm . Weitere modifizierte Membranen

zeigten eine ähnlich breite Porenverteilung. Tendenziell werden die Poren durch die Modifizierung jedoch kleiner.

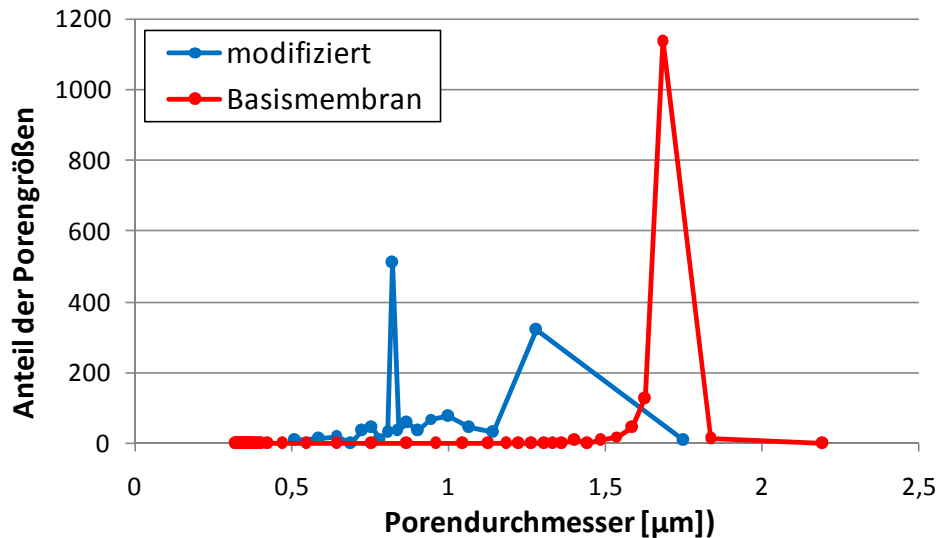


Abbildung 4.24: Porengrößenverteilung einer Basismembran und einer modifizierten Membran gemessen mittels PMI

4.2.3 REM-Bilder der modifizierten Membran

Abbildung 4.25 zeigt die REM-Bilder der PET1000 Basismembran und die der modifizierten Membran. Es wurden sowohl Bilder der Oberfläche als auch des Querschnitts aufgenommen. Vor den Aufnahmen wurde die modifizierte Membran gefriergetrocknet. Anhand der Bilder der modifizierten Membran sind keine Hinweise auf ein Hydrogel in den Poren zu erkennen. Die Poren wirken nicht gefüllt und die Oberfläche ist etwas rau. Der Querschnitt zeigt eine leicht poröse Oberfläche und lässt auch keine Vermutung auf eine Füllung mit einem Polymer zu. Allerdings muss beachtet werden, dass die Auflösung eines Rasterelektronenmikroskops maximal 10 nm beträgt. Somit können höchstens größere Polymeraggregate, die beim Trocknen entstehen, sichtbar gemacht werden.

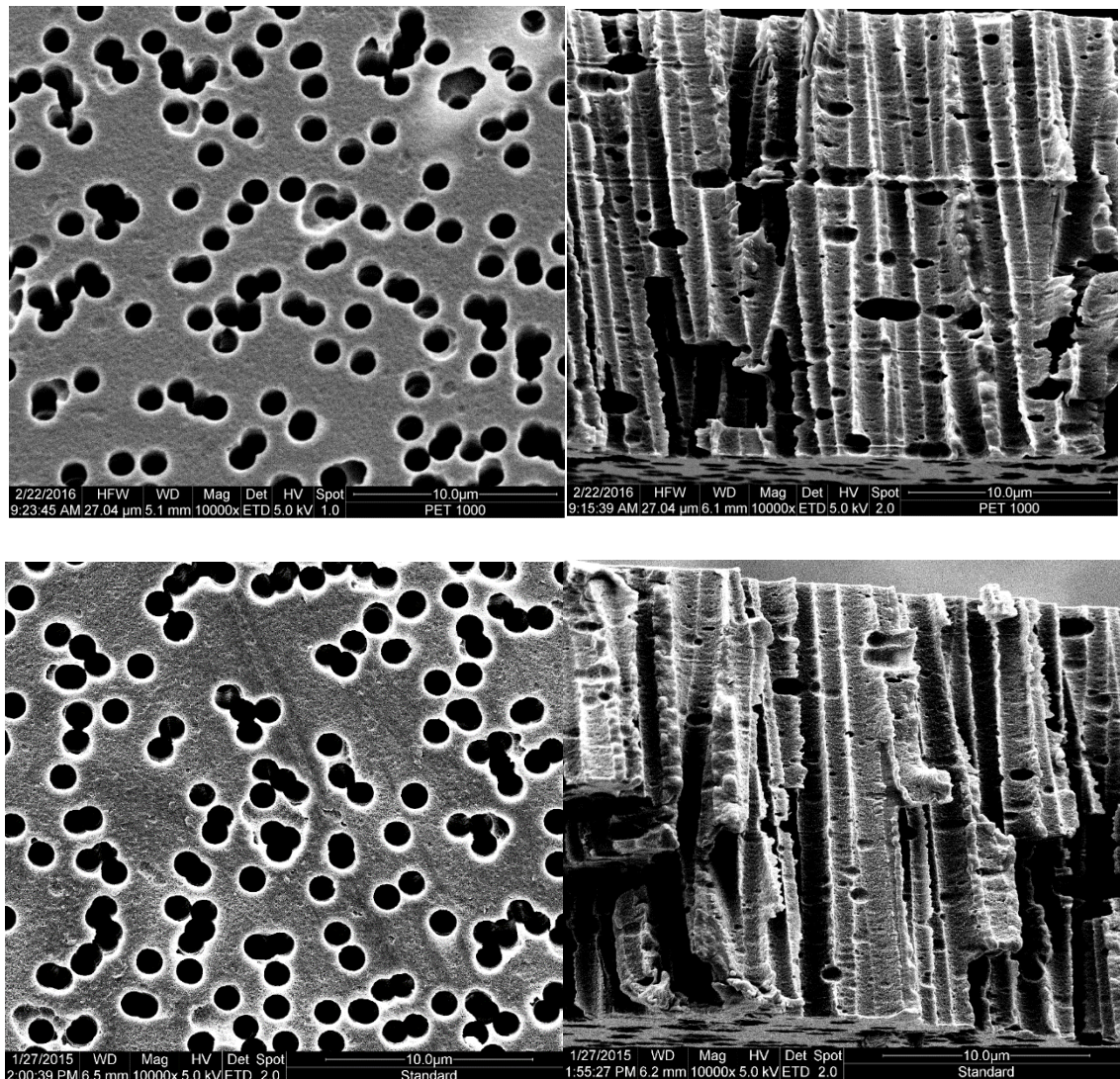


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen (oben) der Basismembran und (unten) der mittels Pore-filling modifizierten PET1000 Membran

4.2.4 Responsivität

Um die Temperatur-Responsivität der mittels Pore-filling modifizierten Membranen zu testen, wurde der Fluss der hergestellten Membranen bei 10 °C, 20 °C und 40 °C gemessen. Zudem wurde die Ionen-Responsivität getestet indem eine 1000 mmol/L KCl und eine 100 mmol/L KClO_4 -Lösung als Feed eingesetzt wurden. Die anschließend errechnete Permeabilität wurde mit den unterschiedlichen Viskositäten korrigiert. Um das Gel bei der Flussmessung nicht zu beschädigen oder gar aus den Poren zu drücken, wurde der Druck so gering wie möglich gehalten. Dieser entsprach maximal 0,5 Bar. Die zur Modifikation verwendete Precursorlösung entsprach einer Zusammensetzung von M07M'03DC10, wobei ein Initiatoranteil von

2 % verwendet wurde und die Membranen während der Synthese mit Eis gekühlt worden sind.

Die Permeabilitätswerte der gemessenen Membranen sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Bei der ersten sieht man bei der Messung mit allen Lösungen einen nahezu linearen Permeabilitätsanstieg mit zunehmender Temperatur. So steigt die Permeabilität von Wasser beispielsweise von etwa 600 cPL/m²hBar bei 10 °C auf 1200 cPL/m²hBar bei 20 °C und auf 2800 cPL/m²hBar bei 40 °C. Im Gegensatz zu Wasser ist die Permeabilität bei allen Temperaturen in KCl deutlich höher. In KClO₄ ist sie bei 20 und 40 °C etwas niedriger. Bei der zweiten Membran nimmt die Permeabilität bei allen Lösungen mit zunehmender Temperatur ebenfalls zu. Jedoch nicht linear, sondern unregelmäßig. Bei einer Temperaturerhöhung von 10 auf 20 °C lässt sich eine starke Permeabilitätszunahme feststellen. Hingegen ist die Zunahme von 20 auf 40 °C äußerst gering. Im Falle von Wasser nimmt sie von 10 auf 20 °C um etwa 3000 cPL/m²hBar zu und von 20 auf 40 °C lediglich nur noch um etwa 500 cPL/m²hBar. Sowohl in Gegenwart von KCl als auch KClO₄ sinkt die Permeabilität. Im Falle von KClO₄ sinkt sie deutlich stärker als bei KCl.

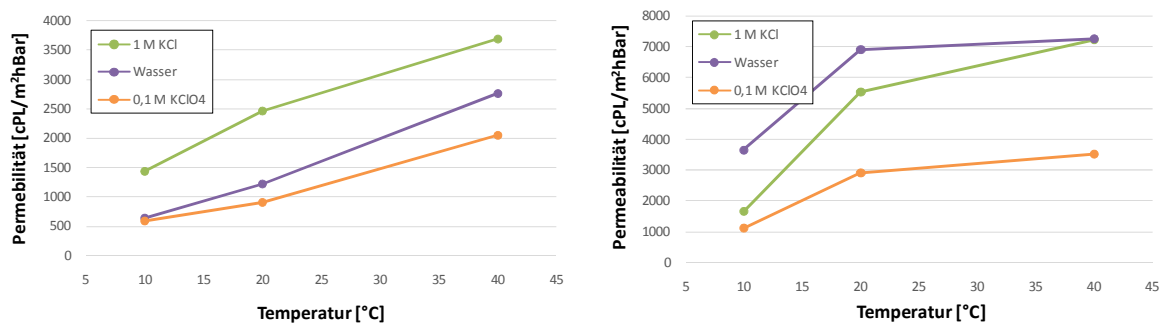


Abbildung 4.26: Viskositätskorrigierte Permeabilitätsverläufe von Membranen, die mittels Pore-filling via UV-Polymerisation hergestellt worden sind bei 10, 20 und 40 °C. Gemessen wurde mit Wasser, KCl 1000 mmol/L und KClO₄ 100 mmol/L.

Im Falle der dritten Membran ist keine eindeutige Tendenz des Permeabilitätsverhaltens zu erkennen. In Wasser steigt die Permeabilität zunächst von 700 cPL/m²hBar auf 1100 cPL/m²hBar bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C auf 20 °C und fällt bei weiterer Erhöhung auf 600 cPL/m²hBar. In Anwesenheit von Salzen verhält es sich genau umgekehrt. Hier sinkt die Permeabilität zunächst von 1600 cPL/m²hBar auf etwa 800 cPL/m²hBar und steigt bei 40 °C wieder auf etwa

1000 cPL/m²hBar an. Dabei ist die Permeabilität in Anwesenheit von KCl etwas höher als von KClO₄.

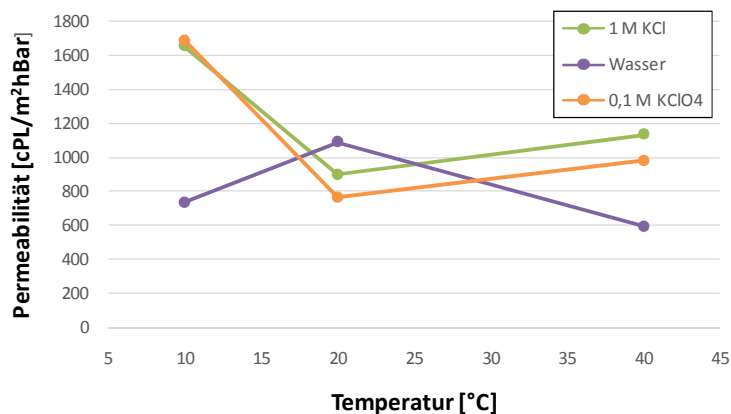


Abbildung 4.27: Permeabilitätsverläufe einer Membran die mittels Pore-filling via UV-Polymerisation hergestellt worden ist, bei 10, 20 und 40 °C. Gemessen wurde in Wasser, KCl 1000 mmol/L und KClO₄ 100 mmol/L.

4.3 Synthese von Gelen mittels Redoxpolymerisation

Als Alternative zur UV-Polymerisation wurde die redoxinitiierte Polymerisation zur Synthese von PNIPAAm Hydrogelen mit zwitterionischem Anteil angewendet. Hierbei entstehen Radikale durch den redoxinitiierten Zerfall von APS. Dabei wird das Hydrogel keiner hoch energetischen Strahlung oder hoher Temperatur ausgesetzt, die dieses beschädigen könnte. Die Temperatur des Gels betrug während der Polymerisation 15 °C und die Synthese fand unter Argonatmosphäre statt.

4.3.1 Ausbeute des Hydrogels und Gehalt des Zwitterions

Mittels TOC wurde die Ausbeute des PNIPAAm-co-PSPE Hydrogels bestimmt, welches mittels Redoxpolymerisation synthetisiert worden ist. Zudem wurde der Gehalt des Zwitterions im Gel mittels Elementaranalyse bestimmt. Die Ergebnisse aus beiden Bestimmungen sind in Abbildung 4.28 für Precursorlösungen mit 2,5 %, 50 % und 100 % zwitterionischem Anteil zu finden. Für alle Gele wurde ein Vernetzeranteil von 10 % verwendet. Wie zu erkennen ist die Ausbeute an Hydrogel für alle Zusammensetzungen etwa gleich. Bei einem reinen PSPE Gel beträgt sie 97 %, für ein Gel mit 50 % zwitterionischem Anteil 98 % und bei 2,5 % SPE in der Precusolösung beträgt die Ausbeute 99 %. Der tatsächliche Gehalt von SPE im Gel

beträgt für ein reines SPE Gel 95 %. Da er 100 % betragen sollte ist die Abweichung vermutlich auf Messabweichungen oder Feuchtigkeit im Gel zurückzuführen. Für einen SPE Anteil von 50 % in der Precursorlösung sinkt der tatsächliche SPE Gehalt im Gel auf 91 % und für 2,5 % SPE sogar auf 76 % ab.

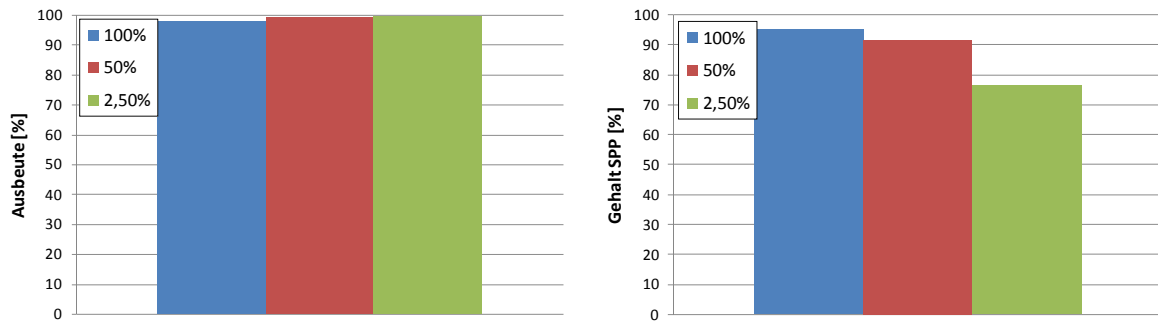


Abbildung 4.28: Einfluss des zwitterionischen Anteils auf die Hydrogelausbeute (links) und den relativen Gehalt des Zwitterions im Hydrogel (rechts)

4.3.2 Rheologische Untersuchungen

Um optimale Synthesebedingungen für die Redoxpolymerisation von SPE und NIPAAm zu finden, wurden Rheologiemessungen durchgeführt. Dabei wurden zum einen die Synthesetemperatur und zum anderen der Initiatoranteil variiert. Der zwitterionische Anteil in der Precursorlösung betrug in allen Fällen 50 % und der Vernetzungsgrad 10 %. Der Einfluss der Synthesetemperatur ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Das Speichermodul des bei 15 °C synthetisierten Gels erreicht mit 7000 Pa den höchsten Wert. Sowohl bei höheren Temperaturen wie 17 und 20 °C als auch bei niedrigeren wie 10 und 13 °C sinkt das Speichermodul. Am größten ist es bei 10 °C und beträgt 5300 Pa.

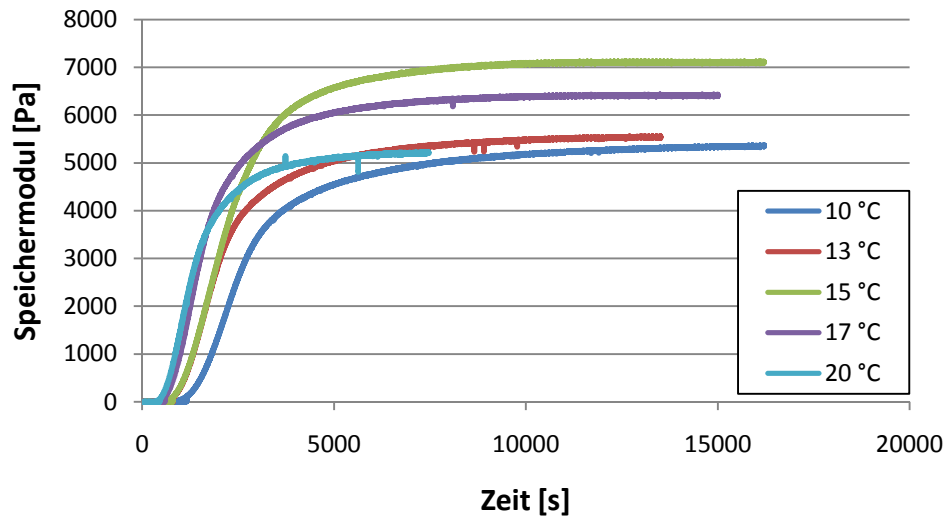


Abbildung 4.29: Einfluss der Synthesetemperatur auf das Speichermodul eines Gels mit der Komposition M05M'05DC10

In Abbildung 4.30 ist der Einfluss der Initiatorkonzentration zu sehen. Dabei wurde sowohl die Menge des APS wie auch TEMED entsprechend verändert. Das höchste Speichermodul wird bei einer Initiatormenge von 43,29 mg APS und 173,2 mg TEMED, was als 2 x Initiator bezeichnet wird, mit 7000 Pa erreicht. Eine Verringerung der Initiatorkonzentration auf die Hälfte (1 x Initiator) führt zu einem Absinken des Speichermoduls auf 5000 Pa. Eine Erhöhung auf das 1,5 fache (3 x Initiator) führt sogar zu einem noch stärkerem Absinken auf 4200 Pa. Die Gelierung setzt bei einem 2-fachen und 3-fachen Initiatoranteil nach etwa 15 Minuten ein und bei einem 1-fachen Anteil erst nach etwa 30 Minuten. Nach Einsatz der Gelierung steigt die Speichermodulkurve bei allen etwa gleich stark an und erreicht nach etwa 30 Minuten das Maximum.

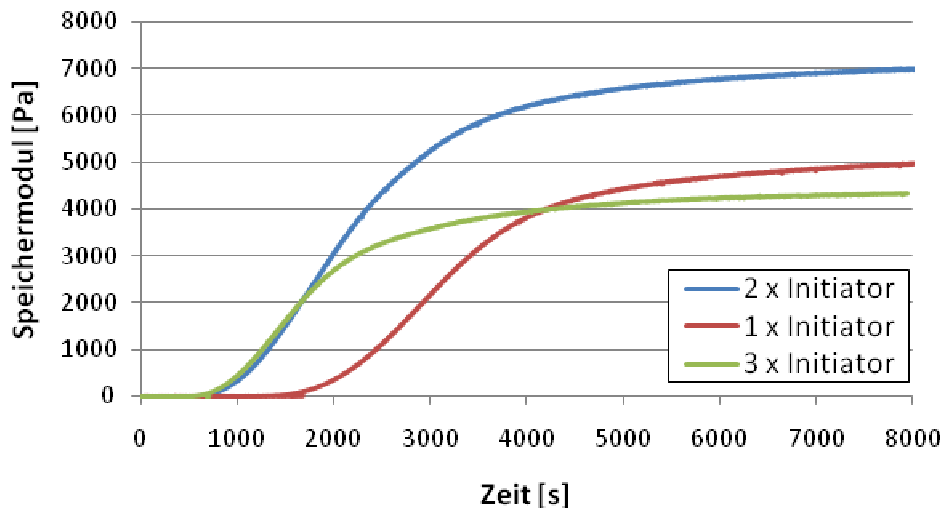


Abbildung 4.30: Einfluss des Initiatoranteils auf das Speichermodul eines Gels mit der Komposition M05M'05DC10

4.3.3 IR-Spektrum

Zum qualitativen Nachweis des Zwitterions im PNIPAAm-co-PSPE Gel wurden ATR-IR-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.31 für Gele mit einem zwitterionischem Anteil von 2,5 %, 50 % und 100 % dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 4.1.3.3 erläutert, kommen die meisten funktionellen Gruppen sowohl in SPE als auch in NIPAAm vor, weshalb vor allem auf die Sulfongruppe, welche nur im Zwitterion vorkommt, geachtet wird. Der zugehörige Peak erscheint bei etwa 1038 cm^{-1} , weshalb dieser Bereich vergrößert dargestellt wird. Bei einem Gel, welches nur aus PSPE besteht ist der größte Peak in diesem Bereich zu finden. Bei einem zwitterionischem Anteil von 50 % ist der Peak deutlich kleiner und bei einem Anteil von nur 2,5 % ist gar kein Peak, der auf SO_3 -Gruppen hinweist, zu sehen. Offensichtlich wurde hier kein Copolymer aus SPE und NIPAAm, sondern ein Homopolymer aus PNIPAAm gebildet.

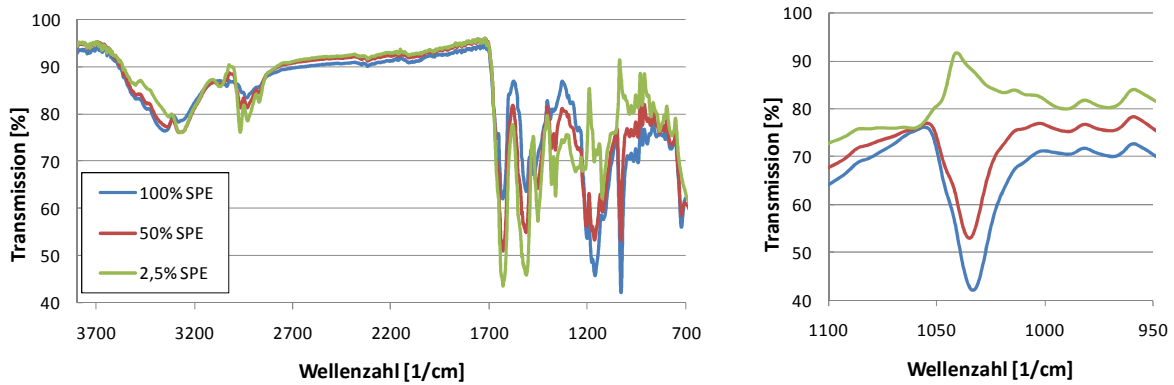


Abbildung 4.31: ATR-IR Spektrum von PNIPAAm-co-PSPE Hydrogelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen (links) und ein Ausschnitt des Spektrums in dem der Peak, der auf das Zwitterion hindeutet, zu sehen ist (rechts)

4.4 Pore-filling mittels redoxinitiiert Polymerisation

Wie sich gezeigt hat, lassen sich PSPE-co-PNIPAAm Gele mit guter mechanischer Festigkeit, gutem Umsatz und einem hohen PSPE Anteil mittels Redoxpolymerisation synthetisieren (vgl. Abschnitt 4.3). Daher wurden auf Basis der Erkenntnisse aus der Bulkhydrogel Synthese PET1000 Membranen mit Hydrogelen gefüllt und anschließend ihre Permeabilität in Abhängigkeit der Salzlösung gemessen. Dabei wurden verschiedenen Typen der poren-gefüllten Membranen hergestellt. Zum einen wurden sehr kurze PNIPAAm bzw. PSPE Ketten, die als Anker wirken sollten, auf die Membranoberfläche gepropft und dann die Poren mit reinem PSPE, reinem PNIPAAm oder PSPE-co-PNIPAAm Gelen gefüllt. Zum anderen wurden lange PSPE bzw. PNIPAAm Ketten an die Porenwände gepropft und die Poren mit PNIPAAm bzw. PSPE Gelen gefüllt. Somit handelte es sich um ein Gel mit interpenetrierenden Ketten.

4.4.1 Synthese

Im ersten Schritt wurden Polymerketten mittels SI-ATRP an die Porenwände gepropft, welche als Anker für das Gel dienen sollten. Da bei den statistischen Hydrogelen PSPE-co-PNIPAAm und den reinen Gelen aus PSPE und PNIPAAm die gepropften Ketten keinen Einfluss auf das Verhalten der Membranen haben sollen, werden diese Ketten sehr kurz gehalten. Beim gepropften PNIPAAm betrug der DG der Vormodifizierung etwa $0,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, beim gepropften PSPE etwa $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Bei

den Membranen, welche mit interpenetrierenden Ketten und einem Gel gefüllt waren, wurden wesentlich längere Ketten gepfropft, da sie hier die Eigenschaften der Membran wesentlich mitbestimmen sollten. Der DG der PNIPAA-Ketten betrug etwa $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, was einer Schichtdicke von etwa 500 nm entspricht und der DG der PSPE-Ketten betrug etwa $2,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, was einer Schichtdicke von etwa 200 nm entspricht. Die Schichtdicken wurden jeweils aus der Permeabilität via Hagen-Poiseuille Modell bestimmt. Die Funktionalisierungsgrade der einzelnen Membranen und die Permeabilitätsdaten sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Für die Modifizierung entsprach die Zusammensetzung der Monomerlösung einem Gesamtmonomeranteil von 1 g pro 10 mL Wasser und einem Vernetzeranteil von 10 %. Die Menge von APS betrug 17,3 mg und von TEMED 90 μL pro 10 mL Wasser, was zur höchsten mechanischen Stabilität der Bulkhydrogele geführt hatte (vgl. Abschnitt 6.2). Zur Überprüfung des Erfolgs der Synthese und Reproduzierbarkeit wurde die Permeabilität der einzelnen Membranen gemessen. Die Permeabilitätswerte der mittels redoxinitiiertem Pore-filling modifizierten Membranen werden in der Abbildung 4.32 dargestellt. Zunächst ist die Permeabilität in allen Fällen deutlich niedriger als vor dem Pore-filling, was für eine erfolgreiche Modifizierung spricht. So ist beispielsweise die Permeabilität der mit PNIPAAm gepfropften Membran mit einem DG von etwa $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ vor dem Pore-filling etwa $13000 \text{ L}/\text{m}^2\text{hbar}$ und ist durch das Pore-filling unter $1000 \text{ L}/\text{m}^2\text{hbar}$ gesunken. Die Permeabilität, der mit PSPE-Ketten vormodifizierten Membran mit einem DG von etwa $2,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ist von etwa $55000 \text{ L}/\text{m}^2\text{hbar}$ auf weniger als $5000 \text{ L}/\text{m}^2\text{hbar}$ gesunken.

Die Permeabilitätswerte der Membranen, welche einem Modifizierungstyp entsprechen, liegen in ähnlichen Bereichen. Dies zeigt, dass eine relativ hohe Reproduzierbarkeit innerhalb einer Gruppe erreicht wird. Beispielsweise befinden sich die Werte der Membran, die mit PSPE-Gel und interpenetrierenden Ketten gefüllt ist, in einem Bereich von 400 bis etwa $1000 \text{ L}/\text{m}^2\text{hbar}$ und die derer, welche nur mit PSPE Gel und sehr kurzen Ketten gefüllt ist, in einem Bereich von 1200 bis $1900 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Lediglich die Werte der Membranen, die nur mit PNIPAAm-Gel und die die mit PNIPAAm-Gel und interpenetrierenden PSPE-Kette gefüllt sind, liegen weit auseinander. So reicht der Bereich der Membranen, welche nur mit PNIPAAm-Gel gefüllt sind von 9600 bis $12400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Diese beiden Membrantypen zeigen auch viel höhere Werte als die übrigen Membrantypen. Insgesamt befinden sich die Permeabilitätswerte der Membranen, die mit dem statistischem Copolymerhydrogel

gefüllt und die, welche mit PSPE-Hydrogel gefüllt sind, in ähnlichen Bereichen, was für eine recht hohe Reproduzierbarkeit der Pore-filling Methode mittels redoxinitiiert Polymerisation spricht.

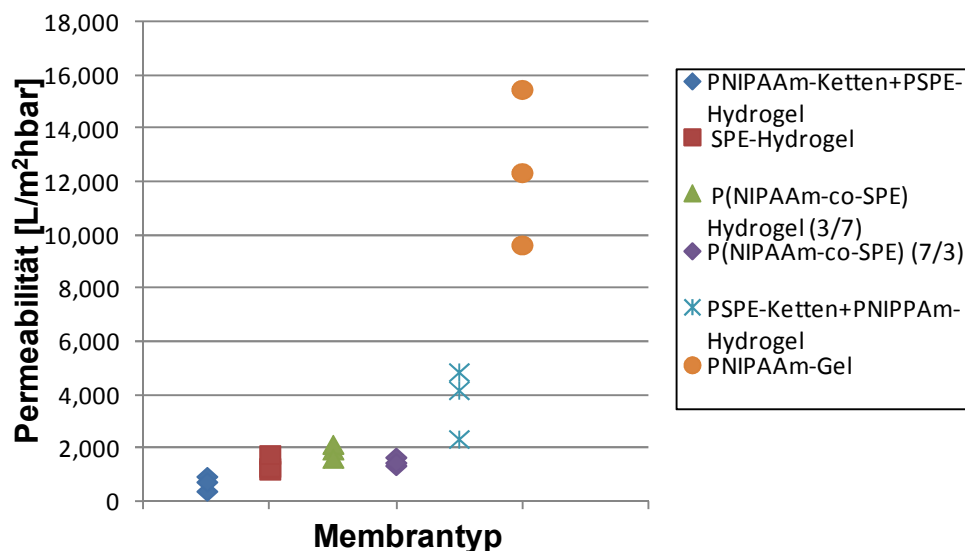


Abbildung 4.32: Permeabilitätswerte verschiedener Membrantypen, welche mittels Pore-filling via Redox-Polymerisation hergestellt worden sind

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Vorfunktionalisierungs- und Permeabilitätswerte verschiedener Membrantypen, die mittels Pore-filling via Redox-Polymerisation hergestellt worden sind

Bezeichnung	Vormodifikation	Membran	Funktionalisierungsgrad [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	Permeabilität [$\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h}$]
PNIPAAm-Bürsten+ PSPE-Hydrogel	NIPAAm	1	4,20	958
		2	3,88	399
		3	4,13	753
SPE-Hydrogel	SPE	1	0,16	1187
		2	0,24	1291
		3	0,18	1776
PNIPAAm-co-PSPE Hydrogel (7/3)	NIPAAm	1	0,34	1946
		2	0,26	2159
		3	0,37	1631
PNIPAAm-co-PSPE Hydrogel (7/3)	NIPAAm	1	0,34	1365
		2	0,26	1677
		3	0,38	1476
PSPE-Ketten+PNIPAAm-Hydrogel	SPE	1	2,18	4873
		2	2,05	2359
		3	2,25	4192
PNIPAAm-Gel	PNIPAAm	1	0,43	9648
		2	0,37	15488
		3	0,32	12363

4.4.2 Responsivität

Wie zuvor beschrieben, wurden verschiedene Typen modifizierter Membranen mittels redoxinitiiertem Pore-filling hergestellt. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Architektur zeigen sie ein unterschiedliches Verhalten im Bezug auf ihre Responsivität. Dementsprechend werden sie in verschiedenen Diagrammen gezeigt und mit ähnlichen Membranen verglichen. Um die verschiedenen Membranen besser miteinander vergleichen zu können, wird die Permeabilität in Prozent angegeben, wobei die Permeabilität mit Wasser bei 25 °C auf 100 % gesetzt wurde. Bei Erhöhung der Permeabilität steigt der in Prozent angegebene Wert und verringert sich, wenn die Permeabilität sinkt. Da die Viskosität der Lösungen von der Temperatur abhängig ist und den Fluss beeinflusst, wurde die Permeabilität korrigiert. Als Lösungen wurde neben Wasser eine KClO_4 -Lösung 100 mmol/L und eine KCl-Lösung 1000 mmol/L verwendet.

In Abbildung 4.33 ist die Permeabilität der mit reinem PNIPAAm und PSPE-Gel, sowie mit statistischen PSPE-co-PNIPAAm Copolymergelen gefüllten Membranen dargestellt. Bei einer Temperaturerhöhung auf 40 °C steigt die Permeabilität der Membran, die mit reinem PNIPAAm gefüllt ist am stärksten auf etwa das 4-fache an. Ein zunehmender zwitterionischer Anteil hingegen führt zum Sinken der Permeabilität bei Temperaturerhöhung. Bei einem PNIPAAm-co-PSPE Gel (7/3) erhöht sich die Permeabilität noch auf etwa den 3-fachen Wert, wohingegen sie bei einem Gel mit 70 % PSPE unverändert bleibt. Die Permeabilität der Membran, die mit reinem PSPE Gel gefüllt ist, sinkt sogar auf etwa 20 % ihres Ursprungswertes. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch bei der Permeabilität mit verschiedenen Lösungen beobachten. Auch bei der Messung mit KClO_4 und KCl bei 40 °C sinkt die Permeabilität mit zunehmendem Anteil PSPE im Gel deutlich bis auf etwa 20 % bei reinem PSPE Gel. Bei der Messung mit KClO_4 und KCl bei 25 °C ist dieser Trend in abgeschwächter Form ebenfalls zu sehen. Bei KClO_4 verringert sich die Permeabilität der Membran, die mit reinem PNIPAAm Gel gefüllt ist geringfügig und nimmt bis auf etwa 20 % ab. Bei der Messung mit KCl erhöht sich die Permeabilität der Membranen, die mit reinem PNIPAAm und PNIPAAm-co-PSPE (7/3) Gel gefüllt sind, sinkt jedoch bei denen, die mit einem PIPAAm-co-PSPE (3/7) und reinem PSPE Gel gefüllt sind auf etwa 50 % ab.

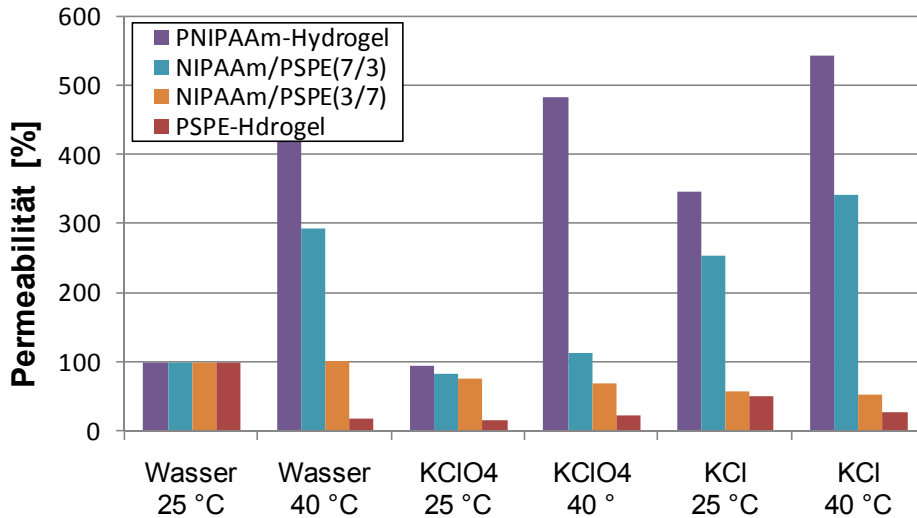


Abbildung 4.33: Relative Permeabilitätswerte der Membranen, die mit kurzen PNIPAAm-Ketten als Vormodifizierung gepfropft sind und mit PNIPAAm, PNIPAAm-co-PSPE (7/3), PNIPAAm-co-PSPE (3/7) und reinem PSPE-Gel gefüllt sind

In Abbildung 4.34 wird die Responsivität der Membran, die mit einem PSPE Gel und interpenetrierenden PNIPAAm Ketten gefüllt ist, dargestellt. Zum Vergleich werden zudem die Permeabilität von einer Membran mit gepfropften PNIPAAm Ketten und einer Membran die mit PSPE Gel gefüllt ist, dargestellt. Zunächst ist deutlich zu sehen, dass die Membran, welche mit PSPE-Gel und interpenetrierenden Ketten und diejenige, welche gepfropfte PNIPAAm Ketten besitzt, deutlich auf eine erhöhte Temperatur reagieren. Bei 40 °C steigt die Permeabilität in beiden Fällen stark an. Bei der Membran mit interpenetrierenden PNIPAAm-Ketten und dem PSPE Gel steigt sie sogar auf den 20-fachen Wert an. Wird die Temperatur auf 10 °C gesenkt, so sinkt die Permeabilität dieser Membran sowohl in reinem Wasser als auch in KClO₄-Lösung. mit interpenetrierenden PNIPAAm-Ketten und dem PSPE Gel in Wasser und KClO₄ Lösung. Bei der Membran, die mit PSPE Gel gefüllt ist, erhöht sich hingegen der Fluss in Wasser und verkleinert sich bei Anwesenheit von KClO₄. In KCl bei 10°C sinkt er etwas stärker als bei der Membran mit interpenetrierenden PNIPAAm-Ketten und PSPE-Gel. Die Permeabilität der Membran mit gepfropften PNIPAAm-Ketten erhöht sich hingegen. Ebenso erhöht sie sich bei Raumtemperatur in KClO₄ und KCl. Die Permeabilität der Membran mit gepfropften PNIPAAm-Ketten und PSPE Gel erhöht sich nur im Falle von KCl. Und die der Membran, welche mit PSPE Gel gefüllt ist, verringert sich in Anwesenheit von KClO₄ und KCl.

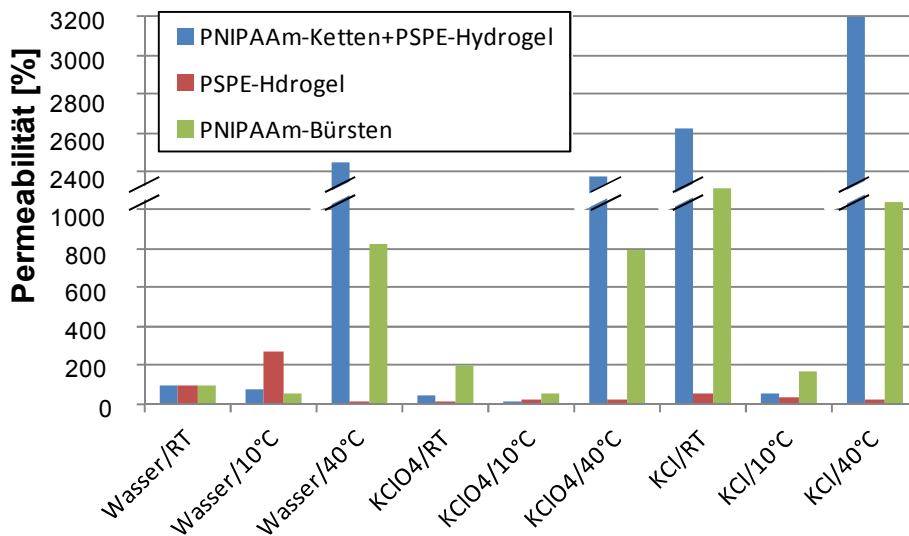


Abbildung 4.34: Permeabilitätswerte einer Membran, die mit PNIPAAm-Ketten gepfropft und mit PSPE-Hydrogel gefüllt ist, einer die nur mit PNIPAAm-Ketten gepfropft ist und einer die nur mit PSPE-Gel gefüllt ist

Zuletzt werden in Abbildung 4.35 die Permeabilitätswerte der Membran, die mit PSPE-Ketten gepfropft und mit PNIPAAm Hydrogel gefüllt ist, gezeigt. Zum Vergleich werden zudem die einer Membran, die nur mit PSPE-Ketten gepfropft ist und einer die nur mit PNIPAAm Gel gefüllt ist, dargestellt. Bei einer Temperatur von 40 °C zeigt sich bei allen Lösungen das gleiche Bild. Die Permeabilität der Membran, die mit PSPE-Ketten gepfropft und mit PNIPAAm-Hydrogel gefüllt wurde, steigt leicht an, während die Permeabilität der Membran, welche mit PNIPAAm-Gel gefüllt ist stark bis auf über 500 % wächst. Hingegen sinkt die der Membran, welche nur mit PSPE gepfropft ist. Die Stärke der Permeabilitätsreduzierung ist dabei von der Lösung abhängig. In KCl sinkt sie am Stärksten auf etwa 35 % ab, während in KClO₄ ein Absinken auf etwa 50 % beobachtet werden kann. Bei 10 °C zeichnet sich ein komplexeres Bild ab. In Wasser sinkt die Permeabilität der Membran, die mit PSPE-Ketten gepfropft und mit PNIPAAm-Hydrogel gefüllt ist, in allen Lösungen. In KClO₄ sinkt sie jedoch am stärksten auf etwa 50 % ab. Die Permeabilität der Membran, welche mit PSPE-Ketten gepfropft ist, steigt in reinem Wasser, sinkt jedoch sowohl in KClO₄ als auch in KCl auf etwa 70 % ab. Die Werte der Membran, welche mit PNIPAAm Gel gefüllt ist, sinken in Wasser und KClO₄ und steigen in KCl auf etwa 200 % an. Bei Raumtemperatur sinkt der Wert in KClO₄ geringfügig und steigt deutlich auf 350 % in KCl an. Der der Membran, die mit PSPE-Ketten gepfropft und mit PNIPAAm-Hydrogel gefüllt ist, zeigt ein ähnliches Verhalten, allerdings steigt die

Permeabilität in KCl lediglich auf 125 % an. Der Fluss durch die Membran, welche mit PSPE-Gel gefüllt ist, sinkt in beiden Lösungen deutlich.

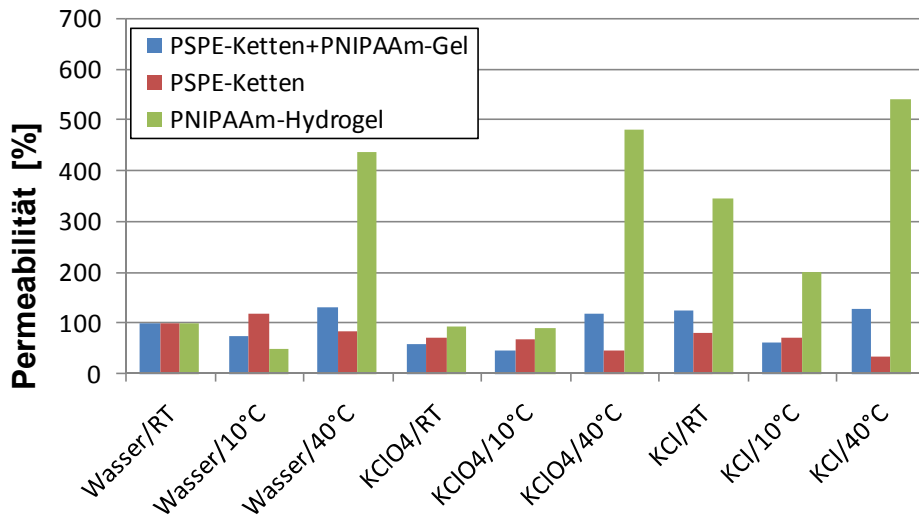


Abbildung 4.35: Permeabilitätswerte einer Membran, die mit PSPE-Ketten gepfropft und mit PNIPAAm-Hydrogel gefüllt ist, einer die nur mit PSPE-Ketten gepfropft ist und einer die nur mit PNIPAAm-Gel gefüllt ist

Zur weiteren Überprüfung der Responsivität auf Temperatur und Ionen wurden Diffusionsmessungen durchgeführt. Dazu wurden eine Mischung aus Dextran ~ 4000 g/mol und ~ 2000.000 g/mol verwendet. Wie bereits bei den Permeabilitätsmessungen wurden auch hier jeweils eine Lösung aus KClO₄ (100 mM) und KCl (1000 mM) verwendet. Die Siebkurven für die Membran mit gepfropften PNIPAAm-Ketten und mit PSPE-Gel gefüllt und der Membran mit gepfropften PSPE-Ketten und mit PNIPAAm-Gel gefüllt, sind in Abbildung 4.36 links bzw. rechts dargestellt. Der Molecular Weight Cut-Off (MWCO; R = 0,9) beider Membranen in Wasser bei 25 °C beträgt etwa 21.000 g/mol. Bei Erhöhung der Temperatur auf 40 °C erhöht sich dieser auf etwa 1800.000 g/mol. Eine Zugabe von KClO₄ bewirkt im Falle der Membran die mit PNIPAAm gepfropft ist, kaum eine Verringerung des MWCO und für die Membran, die mit PSPE gepfropft ist eine Verringerung auf etwa 270.000 g/mol. Bei 25 °C verschiebt sich die Siebkurve etwas zu kleineren Molmassen.

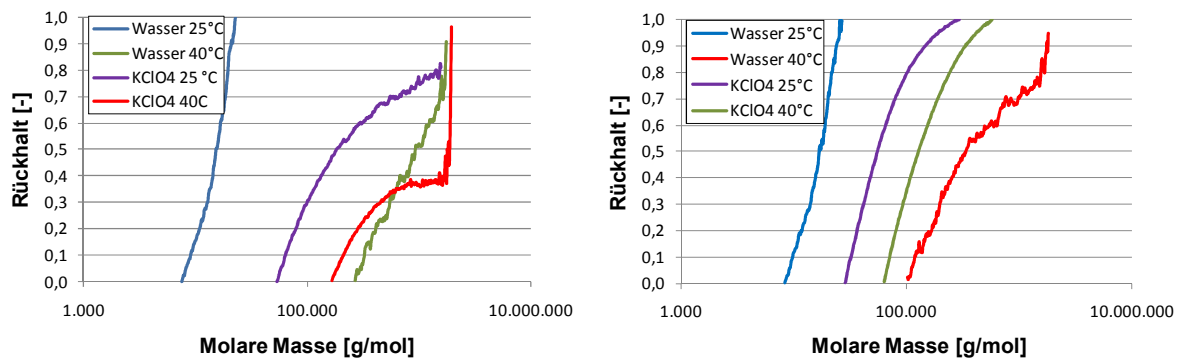


Abbildung 4.36: Siebkurven einer Membran, die mit PNIPAAm-Ketten und mit PSPE-Gel gefüllt ist (links) und einer Membran, die mit gepfropften PSPE-Ketten und mit PNIPAAm-Gel gefüllt ist (rechts)

4.5 Modifizierung von PET80-Membranen mit gepfropften Diblockstrukturen

Zur Pfropfung von Diblockstrukturen auf PET80 Membranen wurde die ATRP als kontrollierte Polymerisationsmethode angewendet. Alle Membranen waren entsprechend vorbehandelt und die Initiatordichte betrug etwa 1 Gruppe/nm² [3]. Zunächst wurde PSPE als erster Block direkt auf die Membran gepfropft. In einer zweiten Polymerisationsreaktion wurde anschließend PNIPAAm als zweiter Block gepfropft. Dabei wurde stets CuBr als Katalysator für den ersten Block und CuCl für den zweiten verwendet. Zur Optimierung der Synthese der Diblockstruktur wurden verschiedene Parameter wie Lösungsmittel, Katalysatoranteil oder Polymerisationszeit variiert.

4.5.1 Synthese in verschiedenen Lösungsmitteln

Um gepfropfte PNIPAAm-b-PSPE-Strukturen mit hohem Anteil PSPE und PNIPAAm zu erzeugen, wurde zunächst ein geeignetes Lösungsmittel gesucht. Für die Pfropfung von SPE als erster Block wurde eine Mischung aus Wasser/Methanol [1:1] verwendet. Für die Pfropfung von PSPE wurde eine Precursorlösung mit dem molaren Verhältnis von [SPE]:[CuBr]:[CuBr₂]:[Bpy] = [50]:[0,5]:[0,05]:[1] (vgl. Abschnitt 6.1.8) verwendet, da sie in vorherigen Arbeiten zu einem gleichmäßigen Polymerwachstum geführt hat [4]. Für die Pfropfung des PNIPAAm-Blocks wurde eine Precursorlösung mit einem molaren Verhältnis von [NIPAAm]:[CuCl]:[CuCl₂]:[Me₆TREN] = [120]:[1]:[0,1]:[1,5] gemäß vorheriger Arbeiten verwendet [3] (vgl. Abschnitt 6.17). Als Lösungsmittel wurde hierbei DMF verwendet.

Der Funktionalisierungsgrad in Abhängigkeit zur Polymerisationszeit aus beiden Pfropfungen ist in Abbildung 4.37 dargestellt. Zunächst wurde PSPE gepfropft. Als Polymerisationszeiten für SPE wurden 30, 50, 120 und 180 Minuten verwendet. Wie zu sehen ist, nimmt der Funktionalisierungsgrad vor allem zu Beginn der Polymerisation zu und nähert sich nach etwa 120 Minuten einem Grenzwert an. Der größte Funktionalisierungsgrad wird nach 180 Minuten mit $1,65 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ erreicht. Für die Pfropfung von PNIPAAm wurde eine Polymerisationszeit von 120 Minuten verwendet. Trotz gleicher Polymerisationszeit ergeben sich unterschiedliche Funktionalisierungsgrade. Es ist eine Tendenz zu erkennen, dass der Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad von PSPE abnimmt. Als größter Wert von PNIPAAm wird $0,57 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und als kleinster $0,24 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ erreicht.

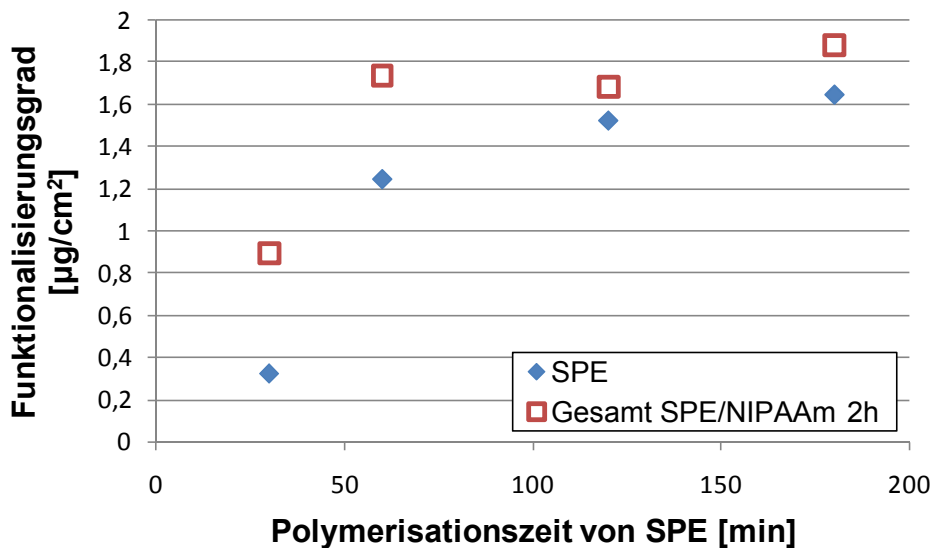


Abbildung 4.37: Funktionalisierungsgrade von PSPE als erster Block in Abhängigkeit zur Zeit und PNIPAAm als zweiter Block (aus DMF gepfropft) nach einer Polymerisationszeit von 2 h

Als Alternative wurde für die Pfropfung von PNIPAAm anstelle von DMF ein Methanol/Wasser [7]:[3] Gemisch verwendet, so wie in früheren Arbeiten beschrieben [116]. Die Pfropfung für PSPE als erster Block wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie zuvor beschrieben. Für die Precursorklösung wurde ein molares Verhältnis von $[\text{NIPAAm}]:[\text{CuCl}]:[\text{PMDTA}]=[\text{120}]:[\text{1}]:[\text{6}]$ verwendet (vgl. Abschnitt 6.1.7). In Abbildung 4.38 werden die Funktionalisierungsgrade für den PSPE- und PNIPAAm-Block dargestellt. Für PSPE wurden die Polymerisationszeiten von 20, 40, 60, 120 und 180 Minuten variiert, während die Polymerisationszeit konstante 120 Minuten betrug. Wie bereits zuvor beschrieben ist das Wachstum von

PSPE als erster Block nicht linear, sondern nähert sich mit zunehmender Polymerisationszeit einem Grenzwert an. Allerdings fällt auf, dass höhere Funktionalisierungsgrade erreicht werden. Der maximale Funktionalisierungsgrad beträgt nach 180 Minuten $2,28 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Auch hier ist eine deutliche Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrads von PNIPAAm vom PSPE zu erkennen. Die gepfropfte Menge PNIPAAm nimmt mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad von PSPE ab. So wird als höchster Wert $1,87 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und als Kleinster $0,72 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ erreicht.

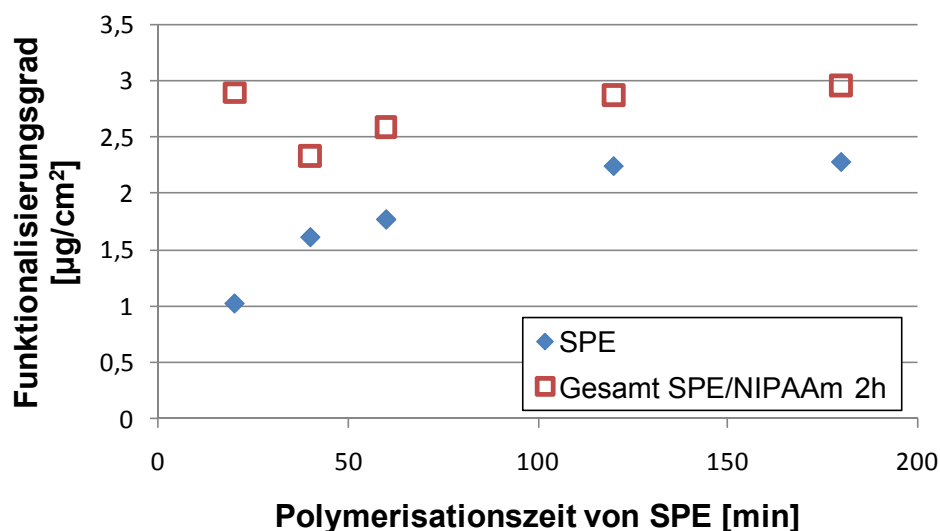


Abbildung 4.38: Funktionalisierungsgrade von PSPE als ersten Block in Abhängigkeit zur Zeit und PNIPAAm als zweiter Block (aus Methanol/Wasser gepfropft) nach einer Polymerisationszeit von 2 h

4.5.2 Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit

Aufgrund der hohen Funktionalisierungsgrade von PSPE und des nicht linearen Wachstums wurde die Polymerisation verlangsamt. Als Reaktionsbedingungen wurden die molaren Verhältnisse wie im Abschnitt 4.5.1 beschrieben benutzt. Allerdings wurde anstatt einer $0,3 \text{ mol/L}$ SPE Lösung eine $0,2 \text{ mol/L}$ verwendet und der Anteil CuBr_2 wurde erhöht. Als optimal stellte sich das folgende molare Verhältnis heraus: $[\text{SPE}]/[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]/[\text{Bpy}] = [50]:[0,5]:[0,2]:[1]$. Hierbei ist zu erwähnen, dass diese Lösung sehr empfindlich ist. Sobald sie nur geringfügig in Kontakt mit Luftsauerstoff kommt, wird sie vollständig inaktiv und führt nicht zur Polymerisation. Wird hingegen nur geringfügig mehr CuBr oder weniger CuBr_2 eingesetzt, verläuft die Reaktion zu schnell. Daher ist es schwierig einen bestimmten Funktionalisierungsgrad einzustellen und höchst reproduzierbare Ergebnisse zu

erzielen. Die in Abbildung 4.39 gezeigten Daten stammen aus der Polymerisation einer Precursorlösung, welche für alle Membranen dieser Versuchsreihe verwendet wurde. Es wird der Funktionalisierungsgrad von PSPE in Abhängigkeit der Polymerisationszeit gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Zuwachs des gepfropften PSPE langsam und linear mit zunehmender Zeit verläuft. Die Funktionalisierungswerte variieren zwischen $0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ nach 15 Minuten und $0,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ nach 60 Minuten.

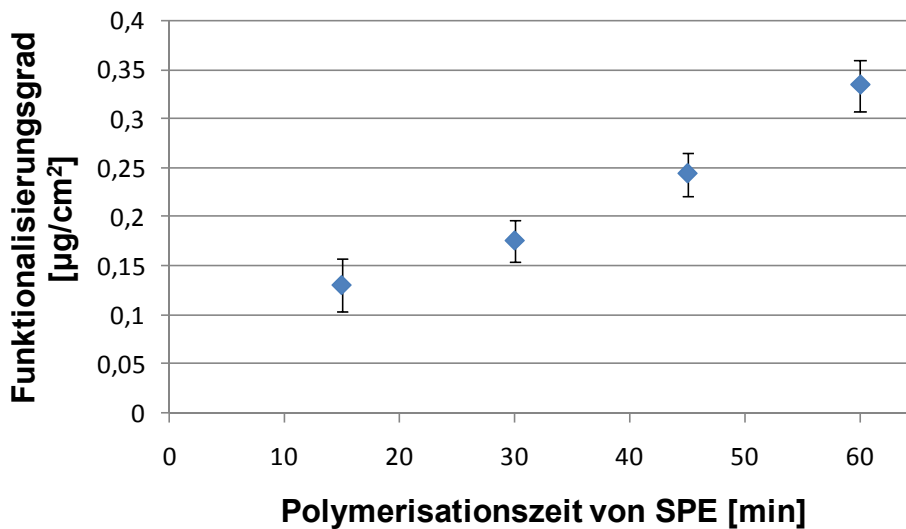


Abbildung 4.39: Der Funktionalisierungsgrad von PSPE wächst linear mit zunehmender Polymerisationszeit an

4.5.3 Variation der Schichtdicke

Mittels der zuvor ermittelten optimalen Bedingungen für die Pfropfung von PSPE auf PET80 Membranen, wurden mit PSPE gepfropfte Membranen mit einem Funktionalisierungsgrad von etwa $0,12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ hergestellt und mit PNIPAAm als zweiter Block gepfropft. Zur Pfropfung wurde das System in DMF verwendet und die Polymerisationszeiten wurden von 10 bis 60 Minuten variiert. Zum Vergleich wurden ebenfalls reine Membranen, welche nur vorbehandelt und mit Initiator modifiziert waren, auf die gleiche Weise mit PNIPAAm gepfropft. Die Funktionalisierungsgrade beider Membrantypen, in Abhängigkeit zur Polymerisationszeit von PNIPAAm, werden in Abbildung 4.40 dargestellt. Wie zu erkennen ist, nimmt der Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm, sowohl auf der reinen Membran als auch auf der mit PSPE als ersten Block funktionalisierten, linear mit der Polymerisationszeit

zu. Die Funktionalisierungsgrade für beide Membranen bei gleicher Polymerisationszeit unterscheiden sich dabei nahezu nicht. Als kleinster Wert wird dabei $0,24 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ nach 10 Minuten erreicht. Der größte Wert wird in beiden Fällen nach 60 Minuten erreicht. Allerdings unterscheiden sich hier die Werte beider Membrantypen geringfügig. Für die Membran ohne PSPE als erster Block beträgt der Wert $0,94 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und für die mit PSPE als erster Block ist er mit $1,01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ etwas höher.

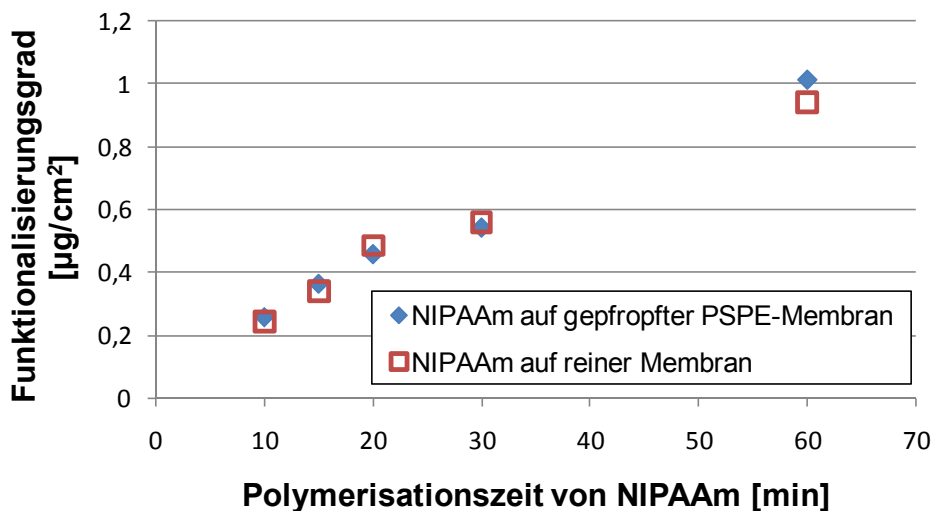


Abbildung 4.40: Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm als zweiter Block auf einer zuvor mit PSPE gefropften Membran und als erster Block auf einer vorbehandelten PET80-Basismembran

4.6 Responsivität der Membranen mit gefropften Diblock-Strukturen

4.6.1 Permeabilitätsmessungen unter Variation der Ionen und der Temperatur

Die Responsivität der PSPE-b-PNIPAAm Membranen auf Temperatur und Ionen wurde mittels Permeabilitätsmessungen geprüft. Dafür wurde mit verschiedenen Salzlösungen jeweils bei einer Temperatur von 25°C und 40°C gemessen. Zum Messen der Permeabilität wurde neben Wasser, KClO_4 (10 mmol/L und 100 mmol/L) und KCl (100 mmol/L und 1000 mmol/L) verwendet. Aus den Permeabilitätswerten wurden die hydrodynamischen Schichtdicken der gefropften Polymere mittels Hagen-Poiseuille Modell berechnet. Zur Messung wurde eine mit Diblockpolymer gefropfte Membran mit einem DG von $0,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ für PSPE und $0,89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ für PNIPAAm gewählt. Zum Vergleich wurden auch eine Membran, welche nur mit PSPE ($0,32 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) und eine die nur mit PNIPAAm ($0,58 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) gefropft ist,

auf die gleiche Weise wie die mit Blockpolymer gepfropfte Membran gemessen. Die Schichtdicken aller Membranen werden in Abbildung 4.41 dargestellt. Da ein hoher transmembraner Druck zur Deformierung der flexiblen Polymerbürsten führen könnte, wurden Drücke von maximal 0,3 bar verwendet, was einer Schergeschwindigkeit von $7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ in den Poren entspricht. Die Membran mit gepfropften PNIPAAm-Bürsten reagiert auf eine Temperaturerhöhung mit einer Schichtdickenänderung. Bei einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 40 °C nimmt die Schichtdicke von etwa 11,5 nm auf etwa 8 nm ab. Bei der Variation der Salzlösungen sind nahezu keine Unterschiede zu sehen. Lediglich in KCl 1000 mmol/L nimmt die Schichtdicke auf 6,5 nm ab. Die PSPE Bürsten hingegen verändern sowohl bei Temperaturänderung als auch beim Wechsel der Salzlösung ihre Schichtdicke. Eine Temperaturerhöhung führt in allen Lösungen zu einem Anstieg der Schichtdicke. Beispielsweise erhöht sich die Schichtdicke von 9 nm auf 21 nm in reinem Wasser. In den Salzlösungen ist die Schichtdicke deutlich höher als in Wasser. Hier erhöht sie sich bei einer Temperaturerhöhung auf 40 °C nicht mehr so stark. In KClO_4 ist sie mit Werten von 17 bis 20 nm sowohl in 10 mmol/L als 100 mmol/L Lösung deutlich höher als in Wasser. Auch in 1000 mmol/L KCl werden ähnliche Schichtdicken erreicht. In 100 mM KCl Lösung ist sie mit etwa 12 bis 15 nm etwas kleiner. Die Membran, die mit Blockpolymeren gepfropft ist, zeigt ein kombiniertes Verhalten zwischen der die mit reinem PSPE und reinem PNIPAAm gepfropft ist. Bei einem Temperaturanstieg nimmt in fast allen Fällen die Schichtdicke deutlich ab. Lediglich in KClO_4 100 mmol/L und KCl 1000 mmol/L ist die Abnahme mit etwa 1 nm äußerst gering. In Anwesenheit von KClO_4 nimmt sie mit steigender Konzentration zu. So beträgt sie in Wasser 25 nm und wächst in KClO_4 10 mmol/L auf 28 nm bzw. 32 nm in 100 mmol/L an. Die Schichtdicke in KCl 100 mmol/L bleibt unverändert und sinkt in KCl 1000 mmol/L auf 21 nm ab.

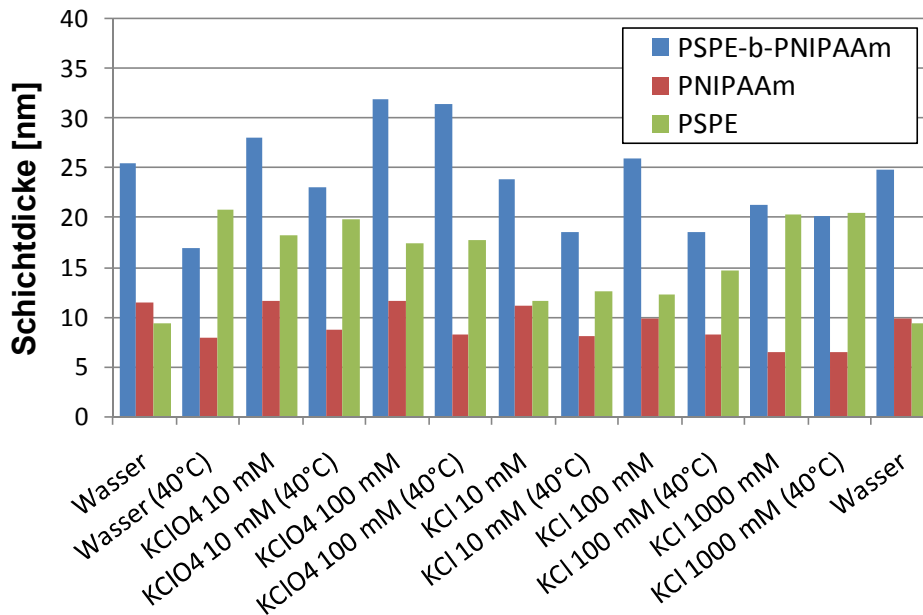


Abbildung 4.41: Hydrodynamische Schichtdicke einer PSPE-b-PNIPAAm Schicht (DG für PSPE $0.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; DG für PNIPAAm $0.89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) sowie des entsprechend gepfropften Homopolymers (DG für PNIPAAm $0.58 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und DG für PSPE $0.32 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) in PET Membranporen in Abhängigkeit zur Salzlösung und Temperatur

In Abbildung 4.42 werden die zuvor beschriebenen Einflüsse der Temperatur und von KClO_4 auf die hydrodynamische Schichtdicke der PSPE-b-PNIPAAm Membran zusammengefasst und auf die Porengröße der PET80 Membran übertragen, welche einen initialen Porendurchmesser von etwa 110 nm hat. In dieser Darstellung ist deutlich zu sehen, dass die Porengröße mit zunehmender KClO_4 Konzentration stärker abnimmt. Am stärksten verkleinert sich der Porendurchmesser in KClO_4 100 mmol/L bei 25 °C auf 49 nm.

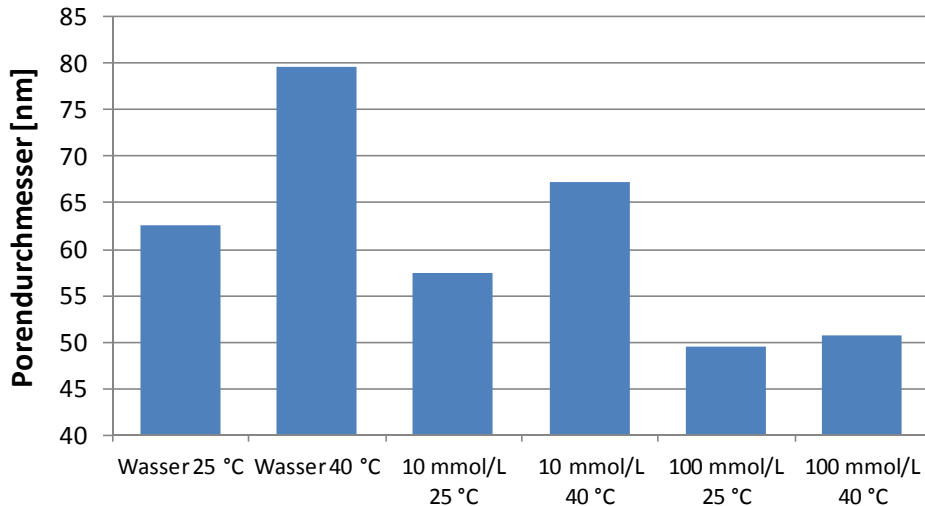


Abbildung 4.42: Hydrodynamischer Porendurchmesser der PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran (DG für PSPE $0.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; DG für PNIPAAm $0.89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) in Abhängigkeit zur Salzkonzentration (10 mmol/L und 100 mmol/L KClO_4) und Temperatur

4.6.2 Permeabilitätsmessungen mit verschiedenen Salzlösungen

Des Weiteren wurde der Einfluss verschiedener Salzlösung auf die Schichtdicke einer PSPE-b-NIPAAm Schicht in einer PET Membran mittels Permeabilitätsmessungen untersucht. Es handelte sich hierbei um die zuvor verwendete Membran mit einem DG von $0,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ für PSPE und $0,89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ für PNIPAAm. Als Feed wurden Lösungen der einwertigen Salze KClO_4 , KCl und KNO_3 und der zweiwertigen CaCl_2 und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ verwendet. Bei allen sollte die gleiche Anionenkonzentration verwendet werden, weshalb eine Salzkonzentration von 100 mmol/L für die einwertigen und lediglich 50 mM für die zweiwertigen Salze eingesetzt wurde. In Abbildung 4.43 werden die Schichtdicken in Abhängigkeit der Salzlösung dargestellt. Es wird deutlich, dass die Anwesenheit der Salze zur Schichtdickenzunahme führt. Dabei führen die Salze CaCl_2 , KCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und KNO_3 zu einer in etwa gleich großen Zunahme um etwa 3 nm auf 28 nm. Die geringfügigen Abweichungen lassen sich vermutlich auf Messungenauigkeiten zurückführen. Lediglich die KClO_4 -Lösung führt zu einer deutlich größeren Zunahme der Schichtdicke auf 32 nm.

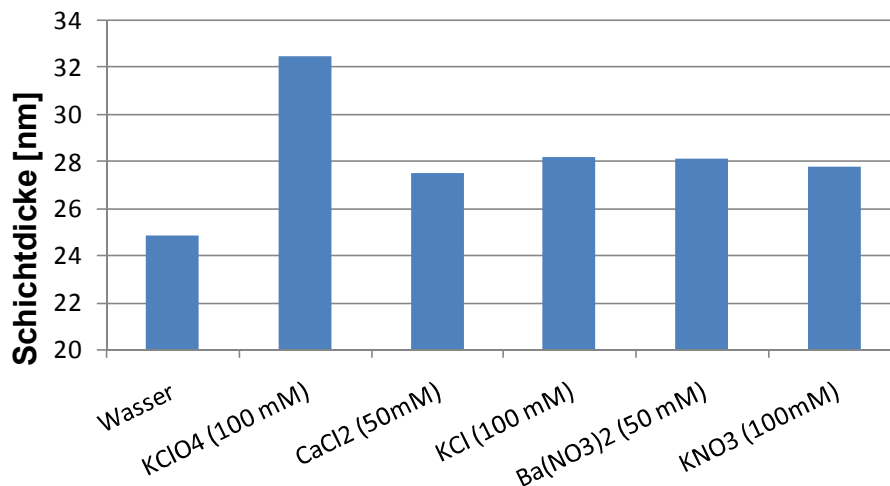


Abbildung 4.43: Hydrodynamische Schichtdicken einer PSPE-b-PNIPAAm Schicht (DG für PSPE 0.33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; DG für PNIPAAm 0.89 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) in einer PET80 Membran bei Variation der Salzlösung

4.6.3 Permeabilität bei unterschiedlichen Schichtdicken

Im Weiteren sollte der Einfluss der Länge des PNIPAAm Blocks auf die Responsivität der PET-PSPE-b-PNIPAAm Membran bestimmt werden. Dazu wurde der PSPE-Block konstant bei einem DG von etwa 0,12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ gehalten und der DG des PNIPAAm-Blocks von 0 bis 1,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ variiert. Dies entspricht einer hydrodynamischen Schichtdicke von 0 bis 23 nm des PNIPAAm-Blocks in Wasser. Für einen besseren Vergleich zwischen den unterschiedlichen Schichtdicken wird in Abbildung 4.44 die Schichtdickenänderung in nm dargestellt. Neben der Temperatur wurde auch die Messlösung variiert. Es wurden Wasser, KClO₄ 100 mmol/L und KCl 1000 mmol/L bei einer Temperatur von 25 °C oder 40 °C verwendet.

Aus der Messung wird deutlich, dass die PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membranen die Tendenz zeigen mit zunehmendem DG von PNIPAAm stärker auf eine hohe Temperatur zu reagieren, während die Ionenresponsivität abnimmt. Bei einem DG von PNIPAAm von 0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 0,26 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und 0,36 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ nimmt die Schichtdicke bei Temperaturerhöhung und in Anwesenheit von Salzen zu. Wobei die Zunahme bei 40 °C teilweise sehr gering ist. Die stärkste Zunahme ist in allen Fällen in KClO₄ zu beobachten. Bei einem DG von 0,46 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ nimmt die Schichtdicke in Wasser, KCl und KClO₄ bei 40 °C in dieser Reihenfolge immer stärker ab. In KCl und KClO₄ bei 25 °C nimmt sie hingegen zu. Bei einem DG von 1,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ von PNIPAAm nimmt

die Schichtdicke in allen Lösungen außer in KClO_4 bei 25 °C ab. Am Stärksten sinkt sie in Wasser und KCl bei 40 °C ab. In KClO_4 bei 25 °C nimmt sie jedoch deutlich zu.

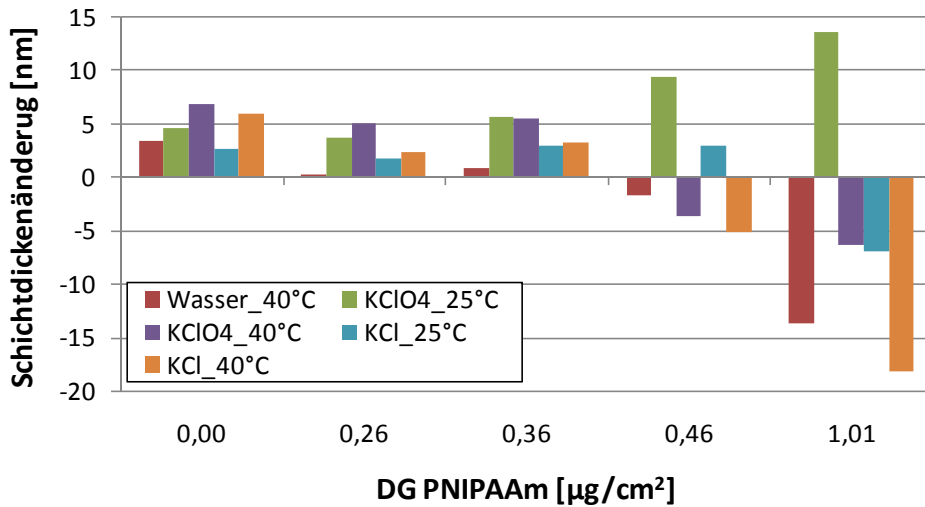


Abbildung 4.44: Änderung der hydrodynamischen Schichtdicke von PSPE-b-PNIPAAm in einer Membranpore bei einem konstanten DG von PSPE von 0,12 µg/cm² und Variation des DG von PNIPAAm

4.6.4 Diffusionsexperimente

Zur zusätzlichen Überprüfung der Responsivität wurden Diffusionsexperimente mit den PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membranen durchgeführt. Für die Experimente wurde als Feed ein Dextrangemisch in Wasser, KClO_4 100 mmol/L und KCl 1000 mmol/L benutzt. In Abbildung 4.45 werden die Siebkurven bei 25 °C und 40 °C für eine Membran mit einem PSPE DG von 0,33 µg/cm² und einem PNIPAAm DG von 0,89 µg/cm² dargestellt. Wie zu sehen ist, zeigt diese Membran in Wasser bei 25 °C den stärksten Rückhalt (MWCO = 40.000 g/mol), welcher bei Temperaturerhöhung jedoch deutlich sinkt (MWCO = 350.000 g/mol). Dazwischen liegt der Rückhalt in KClO_4 bei beiden Temperaturen und in KCl bei 40 °C, welcher etwa 115.000 g/mol beträgt. Der von KCl bei 25 °C war mit einem MWCO von 78.000 g/mol etwas kleiner, jedoch größer als der in reinem Wasser.

Zusätzlich wurde die Konzentration der Dextrane im Permeat nach jedem Tag mittels TOC untersucht, was in Abbildung 4.46 zu sehen ist. Mit der Zeit nimmt die Konzentration in allen Fällen etwa linear zu. Am stärksten steigt die Konzentration in Wasser bei 40 °C und am schwächsten in KClO_4 -Lösung bei 25 °C.

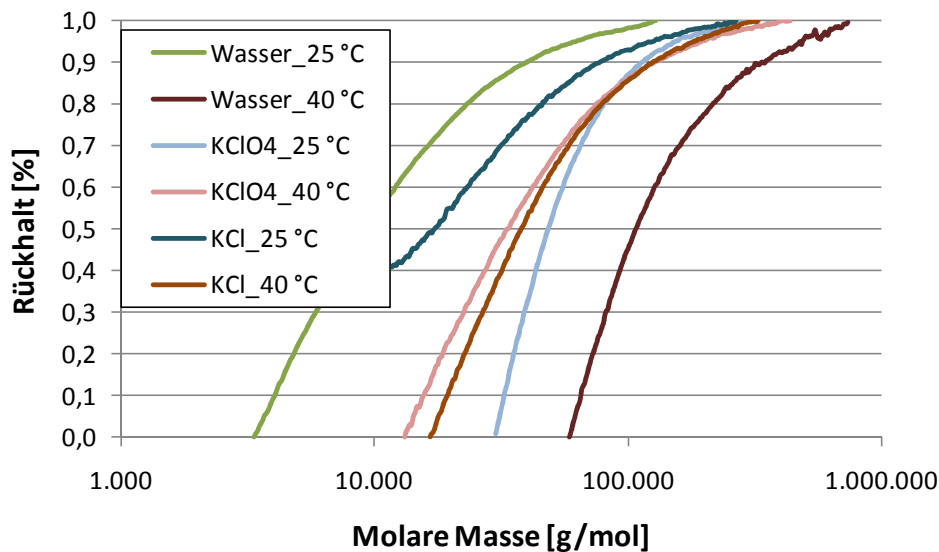


Abbildung 4.45: Siebkurven der PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran Z1 (DG PSPE $0,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG PNIPAAm $0,89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) in Wasser, KClO_4 (100 mmol/L) und KCl (1000 mmol/L) bei 25 °C und 40 °C

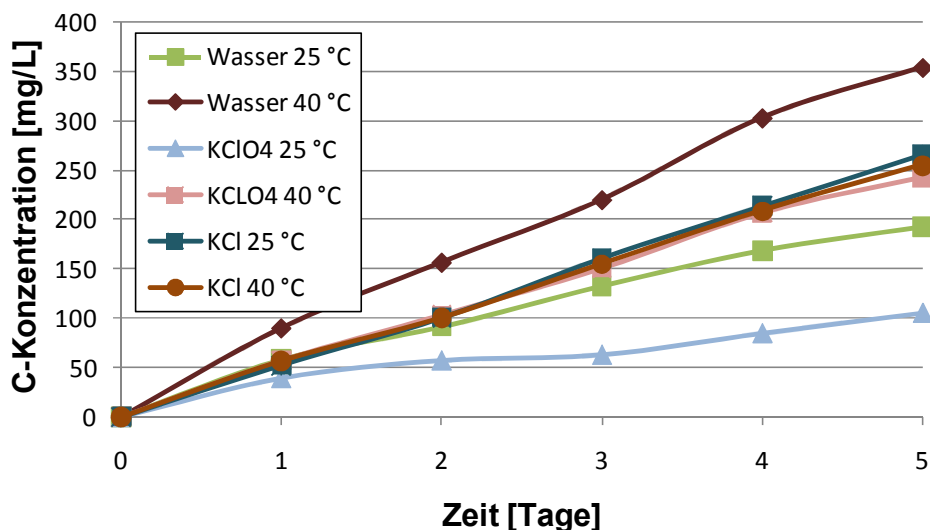


Abbildung 4.46: Kohlenstoffkonzentration des Permeats in Abhängigkeit der Zeit der PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran Z1 (DG PSPE $0,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG PNIPAAm $0,89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

Neben der vorgestellten PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran Z1 wurden auch Membranen mit anderen Funktionalisierungsgraden von PSPE modifiziert (Z2 = DG PSPE $0,15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; DG PNIPAAm $0,54 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, Z3 = DG PSPE $0,14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; DG PNIPAAm $0,26 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Zur besseren Übersicht werden sie hier als Z1 bis Z3 bezeichnet. In den verschiedenen Lösungen Wasser, KClO_4 und KCl bei 25 °C und 40 °C zeigten sie das gleiche Verhalten wie die zuvor beschriebene Membran Z1 (Anhang). In Abbildung 4.47 werden die Siebkurven dieser in Wasser bei 25 °C und 40 °C zusammengefasst. Die Membran Z1, die am stärksten funktionalisiert ist, zeigt bei 25 °C den größten Rückhalt, gefolgt von Z2 und Z3. Bei 40 °C ist der Rückhalt

aller Membranen deutlich geringer als bei 25 °C, wobei dieser in gleicher Abfolge wie zuvor abnimmt.

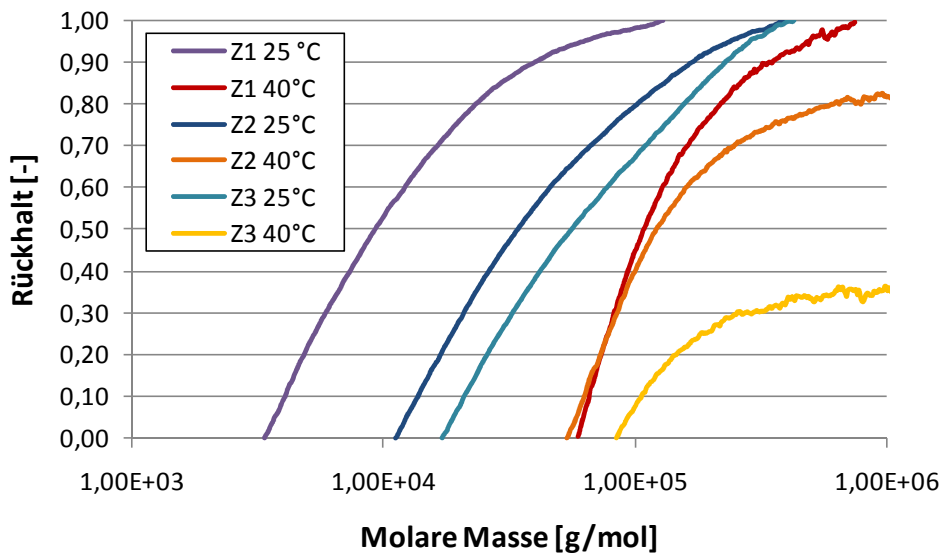


Abbildung 4.47: Siebkurven von PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membranen mit unterschiedlichem DG für PSPE ($Z1 = 0,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $Z2 = 0,12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $Z3 = 0,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) und für PNIPAAm ($Z1 = 0,89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $Z2 = 0,54 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $Z3 = 0,26 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

4.7 Modifizierung von PET80-Membranen mit cogefropfter Struktur

Zur Herstellung einer Membran mit cogefropfter Struktur wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet. Zum einem wurde auf einer Membran mit immobilisierten Bromalkylgruppen gepfropft und zum anderen auf einer Membran mit immobilisierten Chloralkyl- und Bromalkylgruppen wie in Abbildung 4.48 schematisch skizziert. Anhand des Funktionalisierungsgrades wurde der Erfolg beider Synthesen ermittelt.

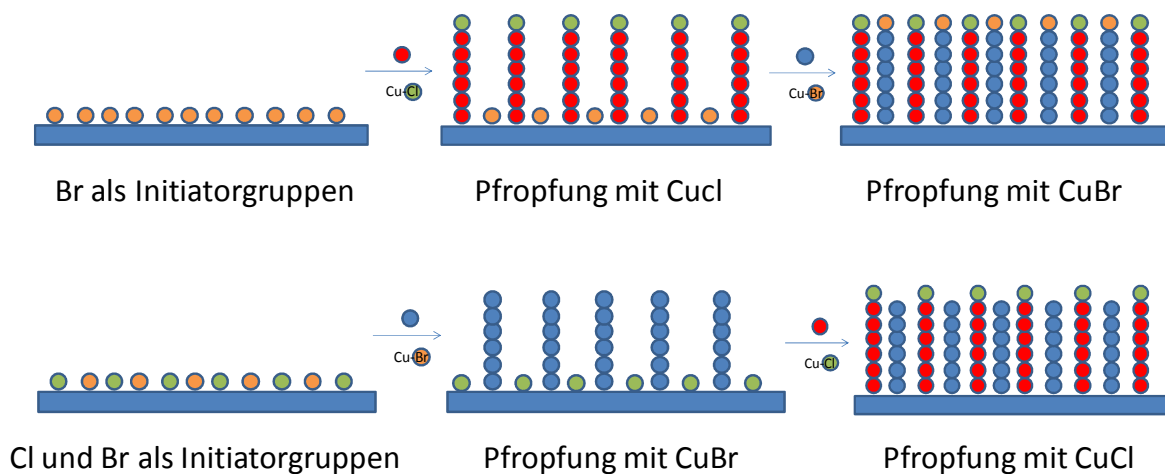


Abbildung 4.48: Schematische Darstellung der Synthese einer cogefropften Struktur: ausgehend von Bromgruppen als Initiator (oben) und Brom- und Chlorgruppen (unten)

4.7.1 Pfropfung einer Membran mit immobilisierten Brominitiatorgruppen

Vor der Pfropfung der cogeopfropften Struktur wurden Brominitiatorgruppen wie in Absatz 6.1.4 beschrieben, an der Oberfläche immobilisiert. Anschließend wurde zunächst PSPE auf der Oberfläche aufgepfropft, wobei CuBr als Katalysator verwendet wurde. Das molare Verhältnis der einzelnen Komponenten [SPE]/[CuBr]/[CuBr₂]/[Bpy] betrug [50]:[0,5]:[0,05]:[1] und als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus Methanol/Wasser [1:1] verwendet. Im nächsten Schritt wurde PNIPAAm mit CuBr als Katalysator aufgepfropft, welches hauptsächlich von den in der ersten Pfropfung nicht genutzten Brominitiatorgruppen aus gepfropft werden sollte, da die Brom-Initiatorbindung schwächer ist, als die Brom-PSPE-Bindung. Für die Pfropfung wurde folgendes molares Verhältnis gewählt [NIPAAm]/[CuBr]/[CuBr₂]/[Me₆Tren] = [112]:[0,6]:[0,9]:[1]. Als Lösungsmittel wurde DMF verwendet. Bei der Pfropfung wurde zunächst PSPE bei variierten Polymerisationszeiten von 30, 60, 120 und 180 Minuten gepfropft und anschließend PNIPAAm bei einer konstanten Polymerisationszeit von 2 Stunden. Die Funktionalisierungsgrade dieser Synthese sind in Abbildung 4.49 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Funktionalisierungsgrad des PSPE nicht linear mit der Zeit zunimmt. Nach etwa 120 Minuten ist ein DG von etwa 1,7 µg/cm² erreicht, der auch bei einer längeren Polymerisationszeit nicht mehr steigt. Der Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm scheint unabhängig von DG von PSPE zu sein und hat in allen Fällen einen ähnlichen Wert zwischen 0,16 und 0,21 µg/cm².

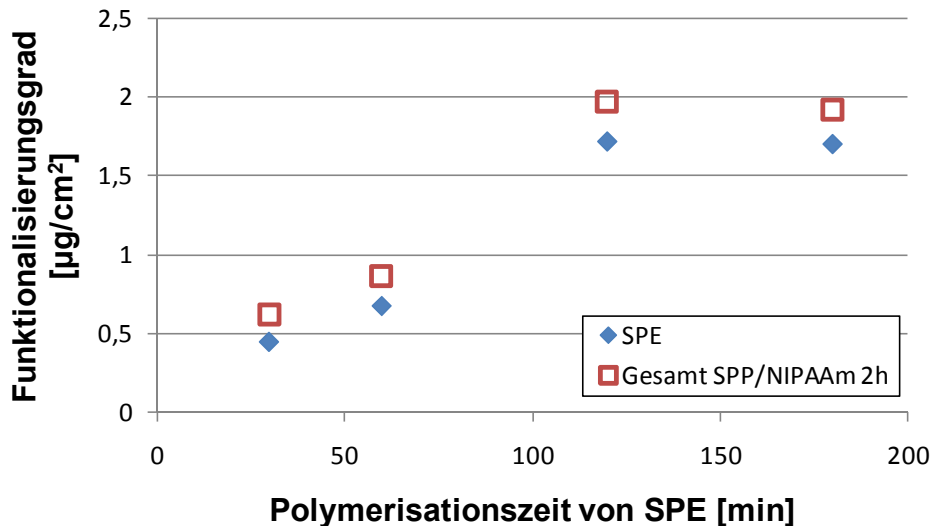


Abbildung 4.49: Funktionalisierungsgrade einer Membran mit cogepfropfter Struktur: PSPE bei variierter Zeit auf einer reinen Membran und PNIPAAm nach 2 Stunden auf einer zuvor mit PSPE modifizierten Membran

4.7.2 Immobilisierung von Chloralkyl- und Bromalkylgruppen als Initiator

Zunächst wurden Chloralkyl- und Bromalkylgruppen auf einer Oberfläche aufgebracht. Anstatt einer PET-Membran als Trägermaterial wurden Silizium-Wafer verwendet, da diese sich aufgrund ihrer Leitfähigkeit besser zur anschließenden Untersuchung via XPS eignen. Auf die Si-Wafer wurden zunächst Brominitiatorgruppen aufgebracht. Anschließend wurde Thionylchlorid zur partiellen Substitution von Brom durch Chlor verwendet und die Si-Wafer mittels XPS auf die Brom- bzw. Chlorkonzentration hin untersucht (vgl. Abschnitt 6.1.4). Hierzu ist zu sagen, dass keine absoluten sondern nur relative Konzentrationen aus den entsprechenden Peakhöhen bestimmt werden konnten, welche in Abbildung 4.50 dargestellt werden. Auf dem Wafer, der nur mit Brominitiator immobilisiert und nicht mit Thionylchlorid behandelt wurde, befindet sich wie erwartet kein Chlor. Da dieser Wafer der höchsten Bromkonzentration entsprach wurde diese Konzentration auf den Wert 1 normiert und die Konzentrationen der anderen Wafer anhand dessen bestimmt. Wie zu erkennen ist, ist die Konzentration der Chlorgruppen nach einer 2-stündigen Behandlung mit Thionylchlorid bei Raumtemperatur am höchsten, weshalb dieser Wert auf 1 normiert wurde. Die Bromkonzentration ist dabei um nahezu 40 % gesunken. Nach einer 24-stündigen Behandlung bei RT ist sowohl die Konzentration von Chlor als auch von Brom gefallen. Nach 2 Stunden bei 50 °C ist sowohl die

Chlor- als auch Bromkonzentration kleiner als bei einer Behandlung bei Raumtemperatur.

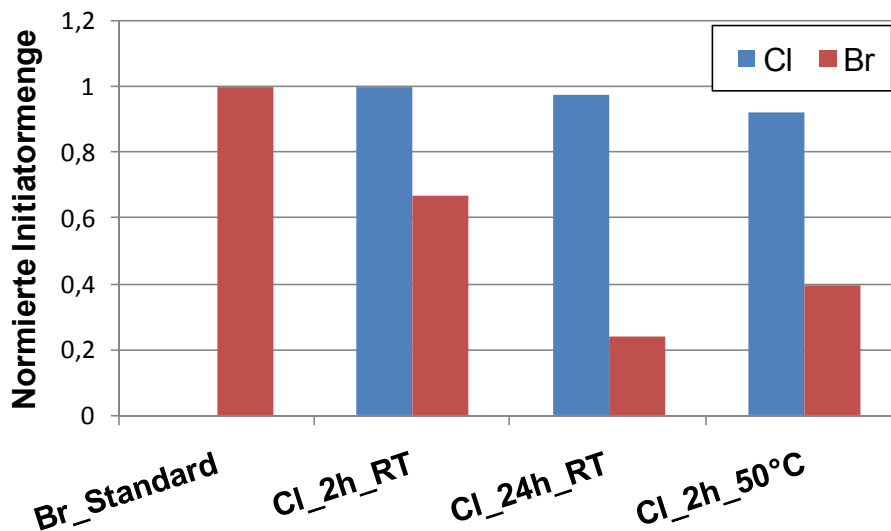


Abbildung 4.50: Normierte Chlor- und Brommengen auf Siliziumwafern nach einer Behandlung mit Thionylchlorid bei unterschiedlichen Bedingungen

4.7.3 Pfropfung einer Membran mit immobilisierten Chlor- und Brominitiatorgruppen

Die Membran mit immobilisierten Chloralkyl- und Bromalkylgruppen wurde im ersten Schritt mit PSPE und im zweiten Schritt mit PNIPAAm gepfropft. Für die Pfropfung mit PSPE wurde eine Precursorlösung mit CuBr als Katalysator und einer molaren Konzentration von $[SPE]/[CuBr]/[CuBr_2]/[Bpy] = [50]:[0,5]:[0,2]:[1]$ verwendet (vgl. Abschnitt 6.1.8). Auf diese Weise konnte ausschließlich von den Bromidgruppen gepfropft werden, so dass die Chloridgruppen nicht verwendet wurden. Ausgehend von diesen wurde PNIPAAm mittels CuCl als Katalysator in DMF gepfropft (vgl. Abschnitt 6.1.7). Nach jedem Schritt wurde der Funktionalisierungsgrad überprüft. Zum Vergleich wurde zudem bei jeweils beiden Schritten von einer nur mit Brom immobilisierten Membran gepfropft. Bei der Pfropfung mit PNIPAAm wurde eine frische mit Brom immobilisierte Membran verwendet, während bei der Membran mit Brom und Chlor die bereits mit PSPE gepfropfte Membran verwendet wurde. Die Funktionalisierungsgrade beider Proben nach Pfropfung mit PSPE und PNIPAAm sind in Abbildung 4.51 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei der ersten Pfropfung mit PSPE der Funktionalisierungsgrad der chlorierten Membran etwa 4-mal kleiner ist als der der Membran auf der nur Bromalkylgruppen immobilisiert sind. Der

Funktionalisierungsgrad nach der Pfropfung mit PNIPAAm ist für die chlorierte Membran deutlich höher als der DG nach Pfropfung mit PSPE. Für PSPE beträgt dieser etwa $0,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und für PNIPAAm etwa $0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Der Funktionalisierungsgrad der Membran, die ausschließlich mit Bromalkylgruppen modifiziert war, ist für die Pfropfung für PSPE und PNIPAAm etwa gleich und beträgt etwa $1,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

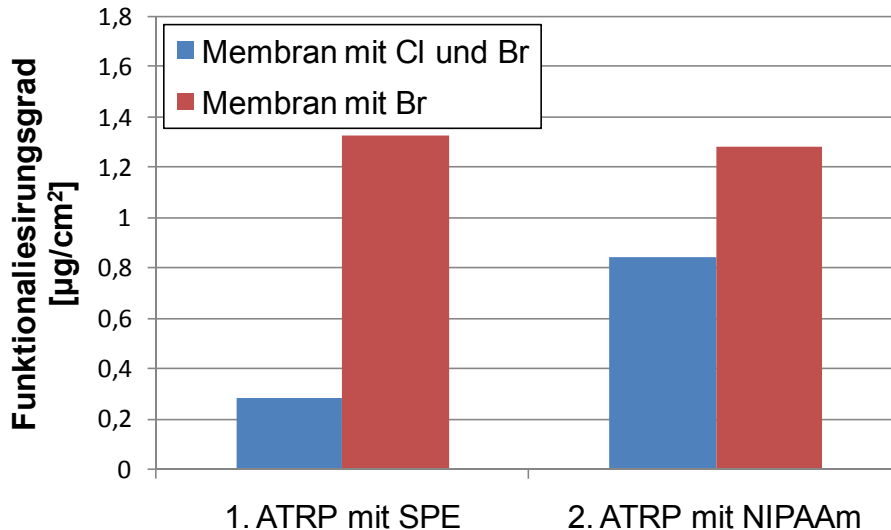


Abbildung 4.51: Vergleich des Funktionalisierungsgrades einer Membran mit immobilisierten Chloralkyl- und Bromalkylgruppen und einer mit ausschließlich immobilisierten Bromalkylgruppen nach Pfropfung von PSPE und PNIPAAm

4.8 Permeabilitäten der Membranen mit cogepfropfter Struktur

Mittels Permeabilität wurde das Verhalten der cogepfropften Membranen überprüft, was auch Aufschluss über die tatsächliche Struktur der gepfropften Schichten gibt. Dazu wurde die Permeabilität bei Raumtemperatur und in verschiedenen Ionenlösungen gemessen. Die unterschiedlichen Viskositäten der Lösungen wurden bereits eingerechnet, so dass die korrigierte Permeabilität dargestellt wird.

4.8.1 Pfropfung ausgehend von Bromalkylgruppen

Ausgehend von einer Membran mit immobilisierten Bromalkylgruppen wurden verschiedene Mengen PSPE auf die Membran gepfropft, während der Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm in allen Fällen konstant blieb. Die Funktionalisierungsgrade von PSPE betrugen $0,45$, $0,68$, $1,72$ und $1,70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Der

Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm betrug in allen Fällen zwischen 0,16 und 0,21 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (vgl. Abschnitt 4.71). Zum Vergleich wurden neben den Permeabilitätswerten der cogeopfropften Membranen auch die der Membranen vor der Pfropfung mit PNIPAAm, also nur mit PSPE gepfropft, dargestellt. Die Permeabilität wurde bei Raumtemperatur und bei 40 °C gemessen. Die Werte aller Membranen werden in Abbildung 4.52 dargestellt. Wie zu erkennen ist, sinkt die Permeabilität mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad von PSPE. Bei einem DG von 1,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ beträgt sie nur noch etwa ein Zehntel des Wertes der Membran mit einem DG von 0,45 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. In allen Fällen ist jedoch deutlich, dass die Permeabilität bei 40 °C kleiner ist als bei RT. Zwischen den Membranen mit cogeopfropfter Struktur und nur mit PSPE gepfropft, lässt sich kein nennenswerter Unterschied erkennen.

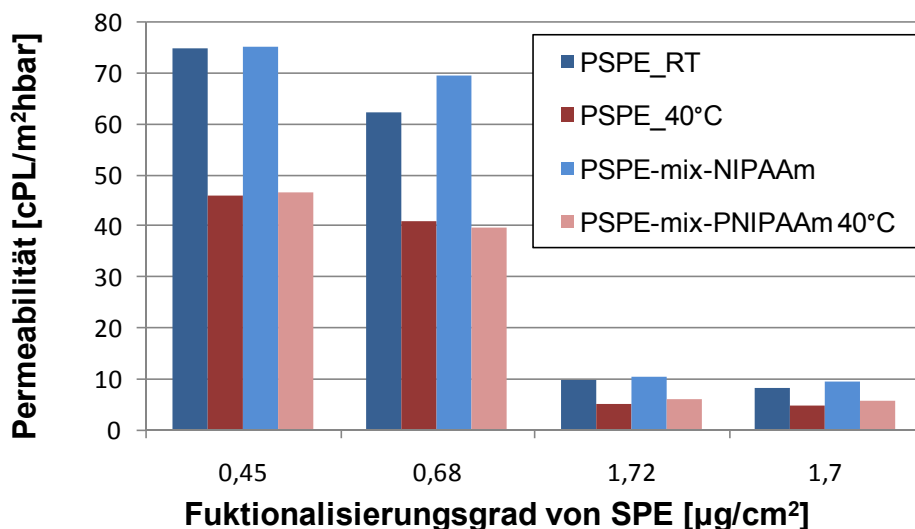


Abbildung 4.52: Korrigierte Permeabilität einer cogeopfropften Membran und einer mit PSPE gepfropften bei RT und 40°C. Es wurde auf einer mit Bromalkylgruppen immobilisierten Membran gepfropft

Da die Membran mit einem DG von 0,45 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ den höchsten Fluss aufwies, wurde sie für Messungen mit verschiedenen Salzlösungen ausgewählt. Bei einem vergleichsweise hohen Fluss lassen sich kleinere Unterschiede am deutlichsten erkennen. In Abbildung 4.53 werden die Werte aus diesen Messungen, umgerechnet in die Schichtdicke, dargestellt. Insgesamt lässt sich auch hier zwischen der Membran mit cogeopfropfter Struktur und der, die nur mit PSPE gepfropft ist, kein signifikanter Unterschied erkennen. Die Schichtdicke nimmt bei einer höheren Temperatur von 40 °C zu. Ebenfalls nimmt sie mit zunehmender Salzkonzentration zu. Dabei quillt die Schicht in KClO_4 stärker als in KCl .

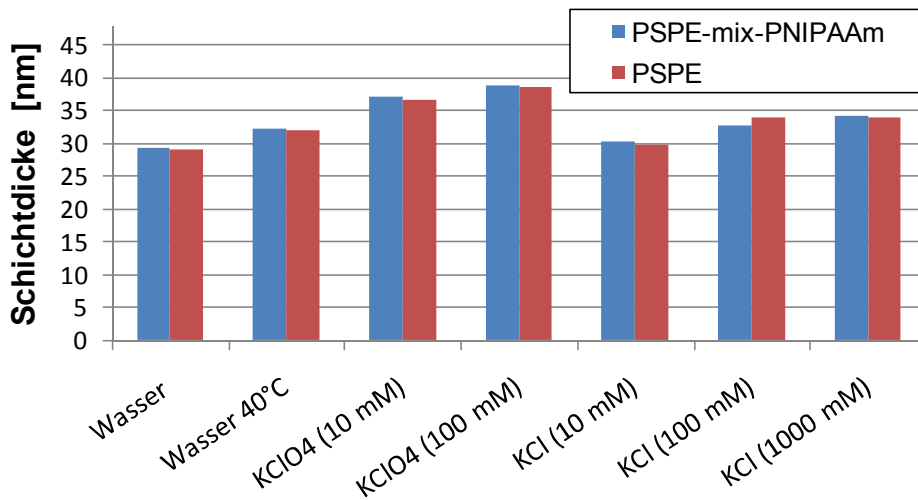


Abbildung 4.53: Schichtdicken einer PSPE-mix-PNIPAAm und einer nur mit PSPE gepfropften Membran mit einem DG von PSPE von $0,45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

4.8.2 Pfropfung ausgehend von Bromalkyl- und Chloralkylgruppen

Für die Überprüfung der Responsivität der cogeopfropften Membran, ausgehend von immobilisierten Bromalkyl- und Chloralkylgruppen, wurde eine Membran mit einem Funktionalisierungsgrad von $0,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ PSPE und $0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ für PNIPAAm verwendet. Für die Messung der hydraulischen Permeabilität wurde neben Wasser eine KClO_4 100 mmol/L und eine KCl 1000 mmol/L Lösung verwendet. Um die Responsivität nicht nur auf Ionen, sondern auch auf Temperatur zu prüfen, wurde jeweils bei 20°C und bei 40°C gemessen. Wie zu erkennen ist, steigt die korrigierte Permeabilität bei einer Temperaturerhöhung deutlich von etwa $800 \text{ cPL}/\text{m}^2\text{hBar}$ auf nahezu $1400 \text{ cPL}/\text{m}^2\text{hBar}$. In Anwesenheit von KClO_4 Ionen sinkt die Permeabilität hingegen. Bei 20°C sinkt sie geringfügig auf knapp über $700 \text{ cPL}/\text{m}^2\text{hBar}$ im Vergleich zu Wasser. Auch bei 40°C sinkt sie im Vergleich zu Wasser bei gleicher Temperatur auf etwa $1100 \text{ cPL}/\text{m}^2\text{hBar}$. Bei der Messung mit der KCl-Lösung steigt die Permeabilität bei 20°C Temperaturen deutlich auf etwa $1100 \text{ cPL}/\text{m}^2\text{hBar}$, während sie bei 40°C konstant bei nahezu $1400 \text{ cPL}/\text{m}^2\text{hBar}$ bleibt.

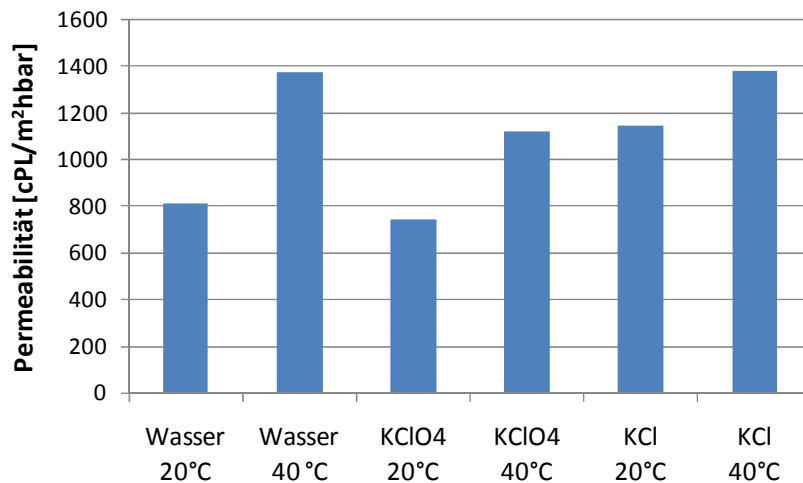


Abbildung 4.54: Korrigierte Permeabilität mit verschiedenen Salzlösungen bei 20 °C und 40 °C einer PSPE-mix-PNIPAAm Membran, welche aus einer mit Bromalkyl- und Chloralkylgruppen immobilisierten Membran gepfropft wurde

4.9 Modifizierung von PET400-Membranen mittels Plasma induzierter Polymerisation

Mittels der PIGP Methode (Plasma-induced graft polymerization) wurden PET400 Membranen mit funktionalen Polymeren gepfropft. Zunächst wurden Membranen mit PNIPAAm gepfropft, was schon vielfach in der Literatur beschrieben worden ist[61, 117, 118] (vgl. Abschnitt 6.1.9). Bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C konnte dabei gravimetrisch keine Pfropfung der Membran festgestellt werden. Erst bei einer Temperatur von 80 °C war eine Gewichtszunahme der Membran zu sehen. Im Weiteren sollten statistische Polymerbürsten aus dem Zwitterion SPE und NIPAAm gepfropft werden, weshalb als Reaktionslösung eine Mischung der beiden Monomere verwendet wurde. Die Gesamtkonzentration des Monomers betrug dabei insgesamt stets 5 %. Bei der Verwendung von SPE als Monomer in der Lösung konnte keine Pfropfung erreicht werden, weshalb schließlich eine Mischung des Elektrolyts 2-(Dimethylamino)ethylacrylat (DMAEA) und NIPAAm zur Pfropfung als Monomerlösung verwendet wurde. Dieses gepfropfte Polyelektrolyt konnte für eine weitere Verwendung mittels Betainisierung in ein Polyzwitterion umgewandelt werden. In Tabelle 4.3 sind einige erfolgreiche Pfropfungen mittels PIGP zusammengestellt. Wie zu erkennen ist, konnten neben PNIPAAm auch verschiedene Mischungen von PNIPAAm und PDMAEA auf der Membran gepfropft werden. Allerdings konnte nur aus Monomerlösungen mit maximal 60% DMAEA

gepfropft werden, da ein höherer Anteil DMAEA dazu führte, dass keine Polymerisation stattfand.

Tabelle 4.3: Pfpfung einer PET400 Membran mittels PIGP aus verschiedenen Lösungen

Membran	Zeit[min]	Monomerlösung	DG [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
1	60	NIPAAm	2,65
2	60	NIPAAm	0,71
3	15	[NIPAAm]/[DMAEA]= 50:50	0,28
4	30	[NIPAAm]/[DMAEA]= 50:50	0,30
5	60	[NIPAAm]/[DMAEA]= 70:30	1,56
6	60	[NIPAAm]/[DMAEA]= 70:30	2,19
7	60	[NIPAAm]/[DMAEA] = 60:40	0,25
8	60	[NIPAAm]/[DMAEA] = 60:40	0,90

Zum Nachweis der erfolgreichen Pfpfung wurden FTIR-Spektren der modifizierten Membranen, welche in Abbildung 4.55 zu sehen sind, aufgenommen. Da PET-Membranen eine starke Absorption in weiten Bereichen aufweisen, verdeckten die Peaks des PET die der Polymere. Deshalb wurden Polyethylen-Membranen (PE) gepfropft, welche weniger Absorptionen aufweisen, so dass die Peaks der Monomere ebenfalls gut sichtbar sind. Es wurden Transmissionsspektren der mit PNIPAAm und PNIPAAm-co-PDMAEA modifizierten Membranen aufgenommen. Zum Vergleich wurde neben den modifizierten Membranen auch das Transmissionsspektrum einer reinen Polyethylen Membran aufgenommen. Wie zu erwarten war, sind auf der PE-Basismembran nur wenige Peaks zu sehen, wie der Peak bei 1460 cm^{-1} , der aus den CH_3 - und CH_2 - Deformationsschwingungen stammt [119]. Bei der Modifikation mit PNIPAAm sind auch die für PNIPAAm typischen Peaks zu sehen. Beispielsweise bei 1643 cm^{-1} und 1535 cm^{-1} die der Amidgruppen oder im Bereich unterhalb 1400 cm^{-1} die der CH_2 - und CH_3 -Deformationsschwingungen [120]. Die Membranen, welche mit NIPAAm und DMAEA gepfropft worden sind, weisen zum einen die für PNIPAAm typischen Peaks auf. Zum anderen ist bei 1720 cm^{-1} ein kleiner Peak zu erkennen, der aus der Esterbindung des DMAEA stammt.

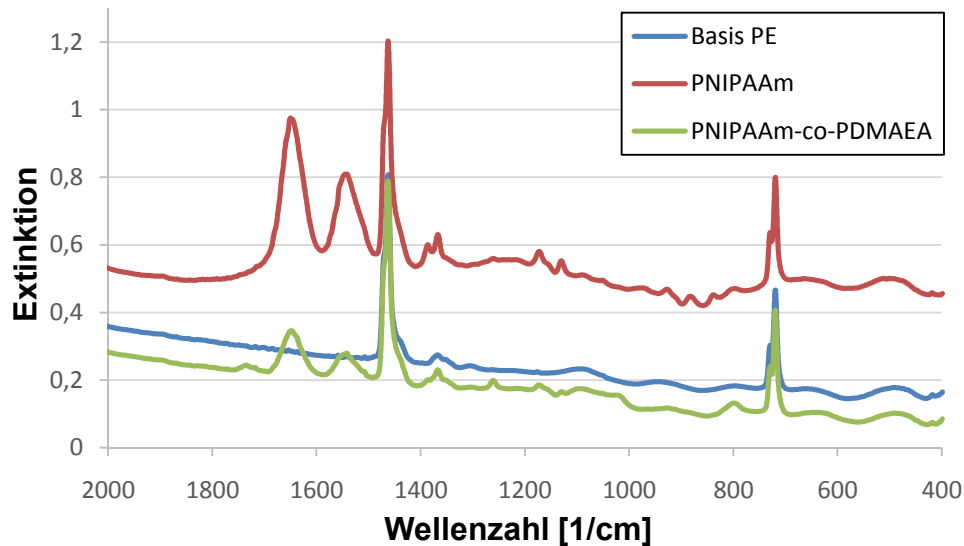


Abbildung 4.55: FTIR-Spektrum einer PE-Basismembran, sowie mittels PIGP mit PNIPAAm und PNIPAAm/PDMAEA gepfropften Membranen

Als weiterer Nachweis für das an der Membranoberfläche gepfropfte PDMAEA wurde die Permeabilität bei verschiedenen pH-Werten gemessen. In Abbildung 4.56 werden die Permeabilitätswerte zweier Membranen mit unterschiedlichen Funktionalisierungen ($0,622 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und $0,381 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) in reinem Wasser mit einem pH von etwa 7 und einem angesäuerten Wasser mit pH 2 dargestellt. Wie zu sehen ist, verringert sich die Permeabilität bei pH 2 in beiden Fällen deutlich und beträgt nahezu ein Drittel des Wertes in Wasser mit einem pH von 7. Zur Überprüfung der Reversibilität wurde die Membran mit Wasser gespült und erneut mit reinem Wasser gemessen. Dabei nimmt die Permeabilität wieder ihren Ursprungswert an. Dies zeigt, dass der pH-Effekt reversibel ist.

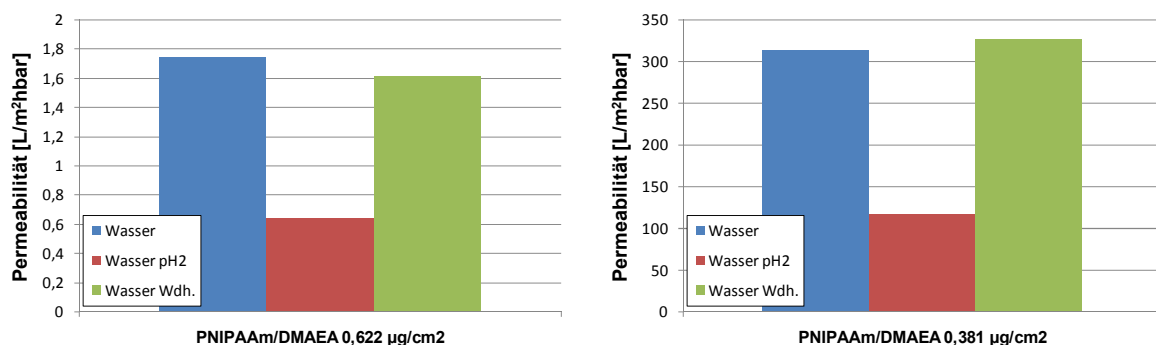


Abbildung 4.56: Permeabilitätsmessung einer Membran mit aufgepfropften PNIPAAm-co-PDMAEA-Ketten bei pH7 und pH2

4.10 Responsivität der gepfropften PET400-Membranen

Die PDMAEA-Ketten auf den PET-g-PNIPAAm-co-PDMAEA Membranen wurden zunächst durch Betainisierung zum Polyzwitterion umgesetzt. Es erwies sich, dass dabei eine Propansulton Konzentration von 0,0054 mol/L zu keiner ausreichenden Betainisierung des Polyelektrolyts geführt hat. Dies konnte mittels Permeabilitätsmessungen mit einer schwachen Säure (pH2) festgestellt werden, da die Permeabilität sich dabei weiterhin signifikant verringerte im Vergleich zur Messung mit reinem Wasser. Dementsprechend wurde für die Betainisierung eine höhere Propansulton Konzentration von 0,027 mol/L verwendet. Die auf diese Weise modifizierten Membranen zeigten keine Verringerungen des Flusses bei Messung mit niedrigem pH-Wert. Dieses Verhalten, sowie die korrigierte Permeabilität bei KClO_4 (100 mmol/L) und Wasser bei 25 °C und 40 °C und KCl (1000 mmol/L) werden in Abbildung 4.57 dargestellt. Zudem ist in Abbildung 4.58 die korrigierte Permeabilität bei 25 °C und 40 °C bei verschiedenen KClO_4 -Konzentrationen dargestellt. Das aus PDMAEA entstandene Polyzwitterion Poly-N,N-dimethyl-N-acryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium betain wird als PSPE* bezeichnet, da der einzige Unterschied zu PSPE eine fehlende Methylengruppe ist. Es wurden jeweils die Permeabilitäten der PET-g-PNIPAAm-co-PSPE* mit einem $[\text{PNIPAAm}]/[\text{PSPE}^*]$ Verhältnis von [50]:[50] und [60]:[40] gemessen. Zudem wurde zum Vergleich jeweils eine Membran, die nur mit PNIPAAm und mit PNIPAAm-co-PDMAEA gepfropft ist, gemessen. Wie zu sehen ist, verringert sich die Permeabilität bei pH2 nur für die PET-g-PNIPAAm-co-PSPE* Membran, während sie für die anderen Membranen in etwa gleich bleibt bzw. sich im Falle der PET-g-PNIPAAm-co-PSPE* [50]:[50] Membran sogar vergrößert. In Anwesenheit von KClO_4 und KCl und bei 40 °C steigt die Permeabilität aller Membranen deutlich an. Lediglich die mit PNIPAAm gepfropfte Membran verändert ihre Permeabilität in KClO_4 und KCl kaum, steigt jedoch deutlich bei 40 °C. Bei sinkender KClO_4 -Konzentration sinkt die Permeabilität entsprechend besonders bei der PET-g-PNIPAAm-co-PSPE* Membran und der PET-g-PNIPAAm-co-PDMAEA. Die mit PNIPAAm gepfropfte Membran und die PET-g-PNIPAAm-co-PSPE Membran scheinen hingegen kaum auf die veränderte Konzentration zu reagieren. Lediglich bei einer Temperaturerhöhung auf 40 °C steigt die Permeabilität aller Membranen deutlich, wobei ein stärkerer Anstieg in KClO_4 100 mmol/L als in Wasser oder KClO_4 (10 mmol/L) zu beobachten ist.

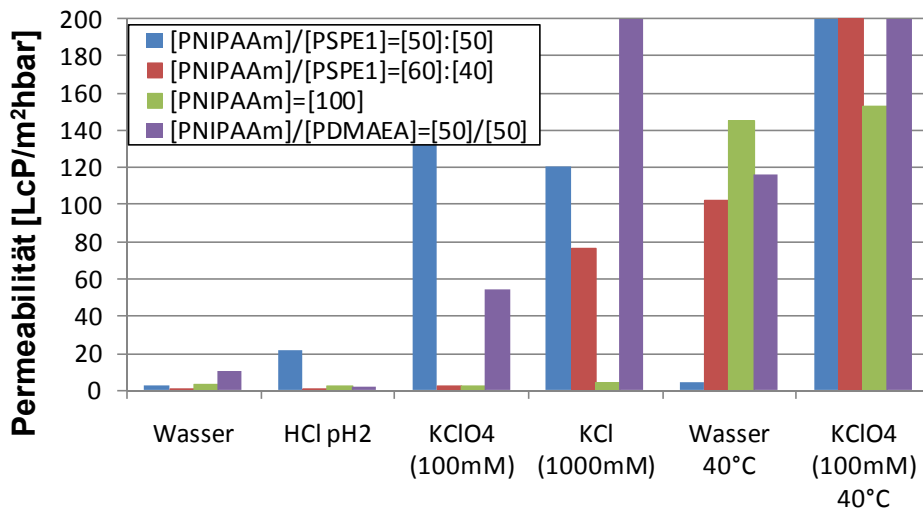


Abbildung 4.57: Korrigierte Permeabilität der mittels PIGP modifizierten Membranen in Wasser, KClO_4 und KCl

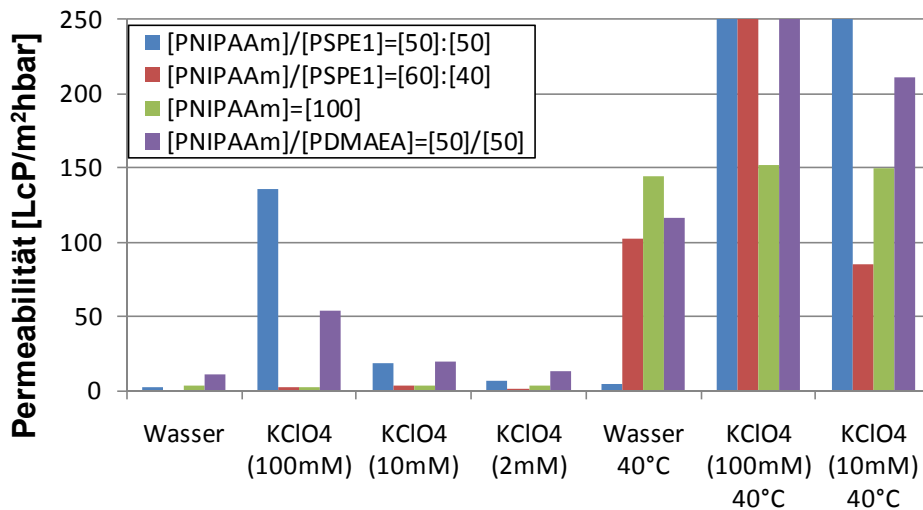


Abbildung4.58: Korrigierte Permeabilität der mittels PIGP modifizierten Membranen bei verschiedenen KClO_4 -Konzentrationen bei 25 °C und 40 °C

5. Diskussion

5.1 PNIPAAm-co-Polyzwitterion Hydrogele und Membranmodifikation via Pore-filling

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl mittels UV-als auch durch Redoxpolymerisation, PNIPAAm Gele mit zwitterionischem Anteil hergestellt werden können. Allerdings scheint das Zwitterion besser mittels Redoxpolymerisation eingebaut zu werden. Auch das Pore-filling scheint gleichmäßiger und reproduzierbarer zu sein als mittels UV-Polymerisation. Im Folgenden werden die Einflüsse auf die Synthese der Gele und das Pore-filling der Membranen diskutiert und deren Eigenschaften erläutert.

5.1.1 Synthese von PNIPAAm-co-Polyzwitterion Gelen mittels UV-Polymerisation

5.1.1.1 Einfluss verschiedener Parameter bei Verwendung von Darocur[®] 1173

Die Ergebnisse zeigen, dass es prinzipiell möglich ist PNIPAAm-co-PSPP Gele mittels UV-Polymerisation mit Darocur[®] 1173 als Initiator zu synthetisieren. Allerdings haben verschiedene Parameter einen Einfluss auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Gele. So nehmen mit zunehmendem Monomeranteil die Ausbeute und die mechanische Festigkeit der Hydrogele zu (vgl. Abb. 4.2 und Abb. 4.4). Die zunehmende Ausbeute lässt sich mit der größeren Menge aller Komponenten in der Lösung erklären. Durch die höhere Teilchenkonzentration in der Precursorlösung nimmt die Wahrscheinlichkeit der entstandenen Radikale, aufeinander zu treffen und zu vernetzen, zu. Der höhere Feststoffanteil im Gel führt zu einer höheren mechanischen Festigkeit. Zudem steigt die mechanische Festigkeit durch eine stärkere physikalische Vernetzung. Ähnlich verhält es sich bei einem höheren Vernetzeranteil (vgl. Abb. 4.2). Die Ausbeute der Hydrogele sinkt nicht nur dadurch, dass die Monomere nicht polymerisiert worden sind, sondern auch dadurch, dass sie nicht vernetzt und somit im nicht Hydrogel eingebaut worden sind. Durch einen höheren Vernetzergehalt nimmt die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Polymerketten, auf einen radikalischen Vernetzer zu treffen und im Gel zu vernetzen, zu. Auf den Anteil des Zwitterions im Gel, bezogen auf die in der Precursorlösung eingesetzte Menge, scheint der Monomer- und Vernetzeranteil hingegen keinen Einfluss zu haben. Dieser liegt konstant zwischen 80 und 90 % (vgl. Abb. 4.2). Würde jedoch

NIPAAm und das Zwitterion zu gleichen Teilen ins Gel polymerisiert werden, sollte der Anteil des Zwitterions im Gel, bezogen auf den Anteil in der Precursorlösung, 100 % betragen. Da der eingebaute zwitterionische Anteil somit geringer ist, als er aufgrund der eingesetzten Menge sein sollte, lässt sich vermuten, dass NIPAAm besser zu einem Gel polymerisiert werden kann.

Die sinkende mechanische Stabilität der Gele mit steigender Initiatorkonzentration (Vgl. Ab. 4.5), kann damit erklärt werden, dass eine höhere Konzentration der Radikale dazu führt, dass mehr Polymerketten gleichzeitig wachsen. Die mittlere Länge der Ketten ist jedoch durch die Konzentration der Monomere begrenzt. Somit bedeuten mehr Ketten gleichzeitig kürzere Kettenlängen [121]. Entstehen weniger, aber lange Polymerketten, kommt es zu mehr physikalischen Wechselwirkungen durch Verschlaufungen der Ketten und somit zu einer effektiveren Vernetzung, welche zu einer höheren mechanischen Stabilität führt. Somit führt eine Erhöhung der Initiatorkonzentration nicht unbedingt zu einer höheren Ausbeute und einem besseren Einbau des Zwitterions, sondern senkt die Stabilität des Hydrogels.

Im Weiteren wurden die Eigenschaften von Gelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen untersucht. Hierbei wurde getestet ob sich der Initiator auch zur Herstellung von Gelen mit höheren Anteilen an Zwitterionen eignet. Allerdings wurde deutlich, dass mit höherem zwitterionischem Anteil die Gelausbeute immer weiter sinkt (vgl. Abb. 4.3 und Abb. 4.6). Auch die rheologischen Messungen bestätigen, dass Monomermischungen mit zunehmend hohen zwitterionischen Anteilen immer weniger polymerisieren, was an dem abnehmendem Speichermodul deutlich wird. Eine Monomermischung mit 90 %-igem zwitterionischem Anteil scheint sogar überhaupt nicht mehr zu polymerisieren. Scheinbar stört der zwitterionische Anteil die Polymerisation. Ein Grund dafür könnte sein, dass das Zwitterion in dem Bereich die UV-Strahlung absorbiert, die den Initiator zum Zerfall anregt. Ein anderer könnte sein, dass das Zwitterion nicht mit sich selbst, sondern bevorzugt mit NIPAAm polymerisiert, sodass es, sobald das NIPAAm wegpolymerisiert ist, zu keiner weiteren Reaktion mehr kommt. Zur Untersuchung dieser Vermutungen wurden im Weiteren UV/VIS-Absorptionsmessungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.1.2) und die Copolymerisationsparameter von NIPAAm und SPP bestimmt, welche später diskutiert werden (Vgl. 5.1.3). Allerdings scheint auch bei höheren zwitterionischen Anteilen in der Precursorlösung der Anteil des Zwitterions im Gel unabhängig von der

Zusammensetzung bei etwa 80 % bis 90 % zu liegen. Lediglich bei einem sehr geringen Anteil von 2,5 % lässt sich kein SPP mittels Elementaranalyse im Gel nachweisen, was an der unterschrittenen Nachweisgrenze für Schwefel liegen kann (vgl. Abb. 4.3). Die ATR-IR-Spektren deuten auch bei einem Anteil von nur 2,5 % auf das Vorhandensein von Sulfongruppen hin (vgl. Abb. 4.14). Diese lassen allerdings keine quantitative Auswertung zu. Insgesamt lässt sich sagen, dass mit dem Photoinitiator Darocur[®] 1173, PNIPAAm-co-PSPP Hydrogele mit einem zwitterionischen Anteil von maximal 50 % hergestellt werden können. Um auch Gele mit höheren zwitterionischen Anteilen herstellen zu können, wurde im Weiteren nach einem effizienteren Initiator gesucht.

5.1.1.2 Auswahl eines geeigneten Photoinitiators

Bei der Wahl eines geeigneten Photoinitiators spielen zum einen die Löslichkeit in Wasser und zum anderen der Absorptionsbereich eine wichtige Rolle. Die Initiatoren Irgacure[®] 2959 und Darocur[®] 1173 lösen sich recht gut in Wasser. Die Löslichkeit der Initiatoren Irgacure[®] 500 und 127 in Wasser ist gering, jedoch lassen sie sich gut in Ethanol lösen und anschließend in Wasser dispergieren. Um die Absorptionsbereiche der vier Photoinitiatoren zu ermitteln, wurden die Absorptionsspektren mittels UV/Vis-Spektroskopie aufgenommen. In Abbildung 5.1 sind die Strukturen der verwendeten Photoinitiatoren dargestellt, welche ihre Eigenschaften bestimmen. Bei den Initiatoren Irgacure[®] 2959, Irgacure[®] 127 und Darocur[®] 1173 handelt es sich um Typ I Initiatoren. Dies bedeutet, dass sie bei Anregung mit der richtigen Wellenlänge direkt in Radikale gespalten werden, welche die Polymerisation auslösen. Irgacure[®] 500 ist ein Gemisch aus einem Typ I und einem Typ II Initiator. Der Typ II Initiator abstrahiert ein Wasserstoffatom von einem anderen Molekül und erzeugt dadurch die für die Polymerisation benötigten Radikale. Es muss beachtet werden, dass der Initiator nach dem Zerfall ins Gelnetzwerk mit eingebaut wird, weshalb die Struktur des Initiators auch die Eigenschaften des Gels mitbestimmen kann. So ist es möglich, dass beispielsweise Irgacure[®] 2959 aufgrund seiner höheren Hydrophilie eine stärkere Quellung der Gele verursacht als beispielsweise Irgacure[®] 500. Irgacure[®] 127 hingegen ist bifunktionell, weshalb zum einen doppelt so viele Initiierungsradikale erzeugt werden, wie bei den anderen Initiatoren und zum anderen kann Irgacure[®] 127 als Vernetzer wirken, was sich auf die Festigkeit der Gele auswirkt.

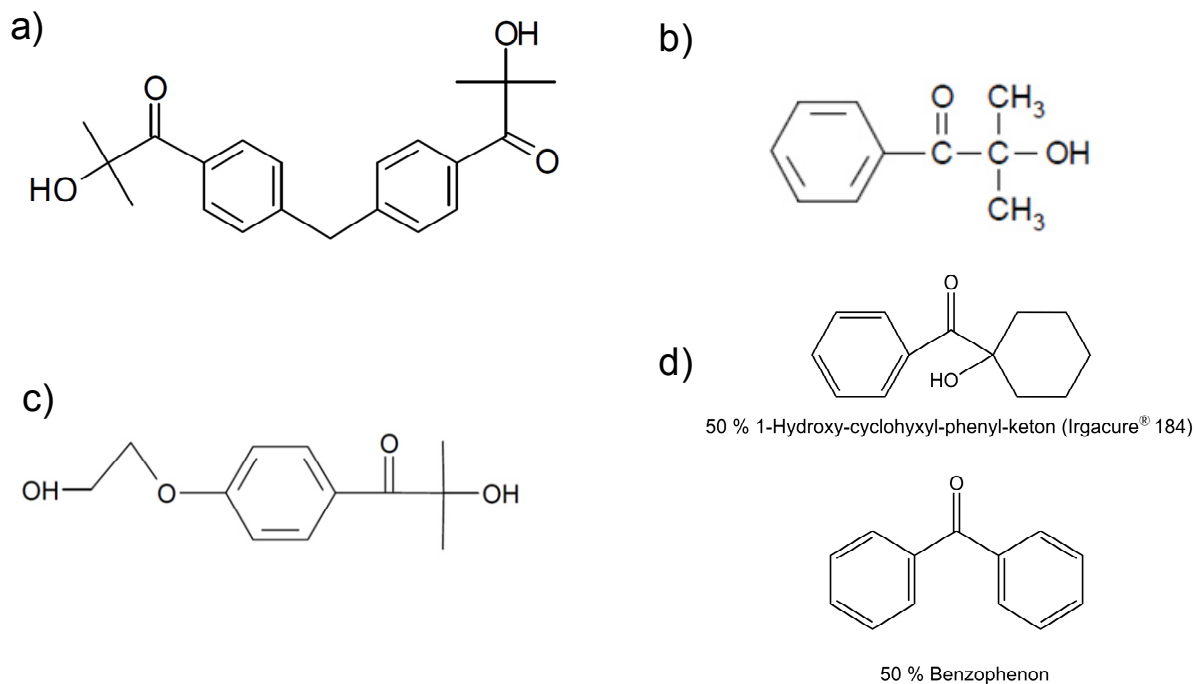


Abbildung 5.1: Verwendete Initiatoren: a) Irgacure® 127, b) Darocur® 1173, c) Irgacure® 2959, d) Irgacure® 500 (Gemisch aus Irgacure® 184 und Benzophenon)

Aus dem UV/VIS-Spektrum zeigte sich, dass die Initiatoren wesentlich stärker absorbieren als die Monomere. Somit verhindern die Monomere nicht durch Absorption der UV-Strahlung den Zerfall der Initiatoren. Jedoch absorbieren die Initiatoren in unterschiedlichen UV-Bereichen, was sich anhand ihrer Strukturformeln erklären lässt. Grundsätzlich werden bei der Absorption von UV-Strahlung Elektronen vom energetisch tiefer liegenden HOMO in das energetisch höher liegende LUMO angeregt. Dabei gilt, je kleiner die Differenz zwischen HOMO und LUMO, desto weniger Energie wird zur Anregung benötigt und desto mehr verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen. Dabei ist die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO kleiner, je größer das konjugierte System eines Moleküls ist. Zudem wird das konjugierte System durch auxochrome Substituenten vergrößert und das Absorptionsmaximum somit zu größeren Wellenlängen verschoben.

Die unterschiedlichen Absorptionsbereiche der Photoinitiatoren stimmen gut mit dieser Erklärung überein (vgl. Abb 4.8). Irgacure® 2959 besitzt durch die zusätzliche Ethergruppe gegenüber Darocur® 1173 und Irgacure® 127 einen auxochromen Effekt, weshalb es schon bei größeren Wellenlängen absorbiert. Irgacure® 500 absorbiert aufgrund des großen konjugierten Systems des Benzophenons bei den größten Wellenlängen. Daher ist anzunehmen, dass Irgacure® 500 schnell und

effektiv Radikale erzeugt. Dementsprechend sollten alle vier hier getesteten Photoinitiatoren zur Anregung der Copolymerisation von SPP und NIPAAm geeignet sein.

5.1.1.3 Vergleich verschiedener Initiatoren

Insgesamt hat sich Irgacure[®] 127 als bester Initiator zur Synthese von PNIPAAm Hydrogelen mit copolymerisiertem zwitterionischen Anteil erwiesen. Es wird unter identischen Bedingungen mit 98 % eine wesentlich höhere Hydrogelausbeute erzielt als bei den anderen Initiatoren. Dies kann anhand der rheologischen Messungen bestätigt und erklärt werden. Es wird das höchste Speichermodul erreicht, was für einen hohen Umsatz und eine gute mechanische Festigkeit spricht. Bei den Gelen, die mit Irgacure[®] 127 synthetisiert wurden, fällt auf, dass die Gelierung später beginnt, als bei den anderen Initiatoren und die Polymerisation langsamer voranschreitet. Dies kann damit erklärt werden, dass Irgacure[®] 127 zum Zerfall eine höher energetische Strahlung benötigt (vgl. Abschnitt 5.1.1.2) und somit weniger Radikale in der Precursorlösung gebildet werden, als bei den beiden Initiatoren. Eine hohe Radikalkonzentration führt jedoch dazu, dass mehr Polymerketten gleichzeitig wachsen und die Wahrscheinlichkeit der Rekombination steigt. Daher werden zum einen kurze Ketten erzeugt, was zu einer geringeren mechanischen Festigkeit führt. Zum anderen lässt sich vermuten, dass viele Makromoleküle gebildet werden, die nicht ins Netzwerk eingebaut werden, da die Radikale schon vorher kombinieren und ihre Reaktivität verlieren. Das Gleiche gilt für zu hohe Konzentrationen des Initiators in der Precursorlösung. Daher führt eine Konzentration von 3 % zu einem geringeren Speichermodul als 2 %. Bei einer Konzentration von 1 % wird ebenfalls ein geringeres Speichermodul erreicht, da in diesem Fall zu wenige Radikale entstehen und der Umsatz unvollständig ist.

Jedoch haben die verschiedenen Initiatoren und die Konzentration keinen Einfluss auf den Anteil des Zwitterions im Gel. Somit wurden mit dem Initiator Irgacure[®] 127 in einer Konzentration von 2 % unter den gegebenen Bedingungen die besten Ergebnisse erzielt. Dennoch scheint ein hoher zwitterionischer Anteil die Polymerisation zu stören, was daraus deutlich wird, dass der Umsatz mit zunehmendem zwitterionischen Anteil abnimmt. Da dies nicht an einer zu hohen

Absorption der Monomere liegen kann (vgl. Abschnitt 5.1.2), scheint das Zwitterion auf eine andere Weise die Polymerisation zu verhindern. Wie auch bereits bei der Polymerisation mit Darocur[®] 1173 wird das Zwitterion dennoch nahezu quantitativ in das Hydrogel eingebaut. Selbst bei einer Konzentration von nur 2 % SPP in der Monomerlösung lässt sich das Zwitterion im Hydrogel mittels ATR-IR Spektroskopie nachweisen. Des Weiteren zeigten die IR-Spektren, dass mit zunehmender Konzentration des Zwitterions in der Precursorlösung auch der Anteil des im Hydrogel vernetzten Zwitterions wächst. Jedoch hat dieser Anteil Auswirkungen auf die Netzwerkstruktur des Gels. Mit zunehmendem zwitterionischen Anteil vergrößern sich die einzelnen Maschen der getrockneten Netzwerkstruktur. Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei nicht um das Netzwerk des gequollenen Hydrogels handelt, sondern dass nur dickere Stränge aus zusammengelagerten Polymerbündeln in den REM-Bildern sichtbar sind (vgl. Abb. 4.3). Es ist davon auszugehen, dass diese Assoziate durch den Trocknungsprozess entstehen. Dennoch lassen sich aus den vergrößerten Maschen des Netzwerks Rückschlüsse auf das gequollene Hydrogel ziehen. Zum einen ist es möglich, dass bei höherem zwitterionischen Anteil im Netzwerk die Polymerstränge sich aufgrund stärker wirkender Coulomb-Wechselwirkungen stärker anziehen. Zum anderen kann es sein, dass die Polymerstränge weniger vernetzt sind und auch im gequollenen Hydrogel die Maschenweite mit zunehmendem zwitterionischen Anteil zunimmt. Dafür würde auch die Tatsache sprechen, dass die Hydrogelausbeute sich antiproportional zur eingesetzten Konzentration des Zwitterions verhält. Somit befindet sich insgesamt weniger Monomer im Hydrogel, weshalb es wahrscheinlich ist, dass die Netzwerkstruktur grobmaschiger wird.

5.1.2 Synthese von PNIPAAm-co-PSPE Gelen mittels Redoxpolymerisation

Wie die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigten, ist sowohl die Synthese von PNIPAAm-co-PSPP Gelen als auch die eines reinen SPP Gels mittels Redoxpolymerisation möglich (vgl. Abb. 4.28). Allerdings scheint auch hier ein erhöhter zwitterionischer Anteil zu einem leichten Sinken der Ausbeute der Hydrogele zu führen. Wobei auch bei einem SPP Anteil von 100 % eine Ausbeute von etwa 98 % erzielt wird, so dass sich sagen lässt, dass die Synthese in allen Zusammensetzungen zu einem sehr hohen Umsatz führt. Der Gehalt des SPP im

Gel, welches aus reinem SPP und Vernetzer besteht, liegt etwa bei 95 %, was überraschend ist, da ein Gehalt von 100 % zu erwarten wäre. Der Gehalt des SPP im Gel mit einem SPP Anteil von 50 % in der Precursorlösung liegt bei etwa 90 %, was für eine gute Copolymerisation spricht. Scheinbar wird das SPP Monomer etwa gleich effektiv copolymerisiert wie NIPAAm. Bei einem SPP Anteil von 2,5 % ist der Schwefelanteil über den der SPP Gehalt im Gel nachgewiesen wird, sehr gering und bereits unterhalb der Nachweisgrenze der Elementaranalyse. Daher kann dieser nicht bestimmt werden. Mittels ATR-IR Spektrum ist in diesem Fall gar kein SPP im Gel nachweisbar. Dies ist überraschend, da das IR-Spektrum einen guten qualitativen Nachweis liefert. Ein möglicher Grund für ein derartiges Ergebnis könnte sein, dass das PSPP inhomogen im Gel verteilt vorliegt und ein Teil des Gels untersucht worden ist, in dem kaum PSPP enthalten ist. Das Copolymerisationsparameter für PSPP besagt, dass es bevorzugt mit dem eigenen Monomer reagiert (vgl. Abschnitt 5.1.3). Dementsprechend wäre es möglich, dass sich stellenweise Bereiche ausbilden, in denen der SPP Gehalt höher ist als im Rest des Gels. Insgesamt scheint die Redoxpolymerisation besser für die Copolymerisation von SPP und NIPAAm geeignet zu sein. Zudem wird die Tatsache, dass eine schlechte Copolymerisierbarkeit nicht an einer mangelnden Reaktivität von aktiven PSPP Radikalen mit NIPAAm Molekülen liegt, bestätigt. Bereits die Copolymerisationsparameter zeigten, dass die schlechte Copolymerisation mittels UV-Polymerisation von SPP und NIPAAm nicht an der bevorzugten Bildung von Homopolymeren liegt (vgl. Abschnitt 5.1.3). Denn wäre dies der Fall, müsste es auch bei der Synthese mittels Redoxpolymerisation bevorzugt zur Homopolymerisation kommen.

Anhand der Rheologiemessungen ist zu sehen, dass trotz der guten Polymerisierbarkeit von SPP und NIPAAm mittels Redoxpolymerisation verschiedene Syntheseparameter Einfluss auf die mechanische Stabilität der Gele haben (vgl. Abb. 4.29). So scheint eine Temperatur von 15 °C während der Synthese zur höchsten Festigkeit des Gels zu führen. Höhere und tiefere Temperaturen führen zu niedrigeren Speichermodulen. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass dies nicht unbedingt bedeutet, dass das Gel bei dieser Synthesetemperatur die höchste Festigkeit erreicht, sondern dass diese Umgebungstemperatur zu der hohen Festigkeit führt. Dennoch wurde eine Temperatur von 15 °C während der Synthese der Bulkhydrogele und poren-gefüllten Membranen verwendet. Bei der Optimierung

der Initiatorkonzentration stellte sich heraus, dass eine Menge von 43,29 mg APS und 173,2 mg von TEMED in 10 mL Wasser zur höchsten mechanischen Stabilität des Gels führt. Dies entspricht einem Massenverhältnis von TEMED zu APS von 4:1, was bei reinen NIPAAm Gelen zu den besten Ergebnissen geführt hat [121]. Eine höhere Konzentration führte zu einer niedrigeren mechanischen Stabilität, was vermutlich auf die größere Menge entstandener Radikale zurückzuführen ist. Dadurch entstand eine größere Anzahl kurzer Polymerketten, so wie es auch bei der Photopolymerisation beobachtet worden ist. Eine zu geringe Konzentration hingegen führt vermutlich zu einem nicht vollständigen Umsatz, da zu wenige Radikale vorhanden sind und die Reaktion vorzeitig beendet wird.

5.1.3 Bewertung der Copolymerisation

Wie sich aus der Bestimmung der Hydrogelausbeute und rheologischen Untersuchungen gezeigt hat, ist eine photoinitierte Copolymerisation von SPP und NIPAAm möglich. Allerdings nimmt die Polymerisierbarkeit mit zunehmendem zwitterionischen Anteil bei allen Photoinitiatoren ab. Aus den UV/Vis-Spektren konnte gezeigt werden, dass die Initiatoren effektiv in einem Absorptionsbereich von 300 bis 350 nm zerfallen und somit Radikale für die Copolymerisation erzeugen. Ebenfalls sollte die Absorption nicht von NIPAAm oder SPP Molekülen gestört werden (vgl. Abb. 4.8). Dementsprechend ist davon auszugehen, dass innerhalb der Precursorlösung Radikale gebildet werden und die schlechte Bildung von vernetzten Copolymeren andere Gründe hat. Eine weitere Möglichkeit könnte beispielsweise sein, dass SPP und NIPAAm eine geringe Tendenz haben, miteinander zu reagieren und eine Homopolymerisation bevorzugen. Um Aufschluss darüber zu erhalten, wurden die Copolymerisationsparameter von SPP und NIPAAm nach Fineman und Roß und nach Mayo und Lewis bestimmt. Die ermittelten Copolymerisationsparameter aus beiden Methoden stimmen gut miteinander überein. Für r_1 , was der Copolymerisationskonstante von NIPAAm entspricht, betragen sie 0,96 (Mayo und Lewis) bzw. 1,03 (Fineman und Ross). Dies bedeutet, dass an aktiven PNIPAAm Radikalen beide Monomere mit gleicher Wahrscheinlichkeit angelagert werden, was zu statistischen Polymeren führen würde. Für r_2 , die Copolymerisationskonstante von SPP, ergibt sich ein Wert von 1,56 bzw. 1,64. Somit wird an aktiven PSPP Radikalen der Einbau von SPP bevorzugt. Wobei die

Konstante nur etwas größer als 1 ist, weshalb nur eine leichte Bevorzugung stattfinden sollte, aber keine reine Homopolymerisation. Daher sollten SPP Monomere sowohl mit sich selbst, als auch mit NIPAAm Monomeren reagieren. Somit können die Copolymerisationsparameter nicht erklären, wieso bei hohen SPP Anteilen im Monomer kein Hydrogel mittels UV-initiiert Polymerisation entsteht und es muss eine andere Ursache als die schlechte Reaktivität von NIPAAm mit SPP geben. Eine weitere mögliche Ursache könnte beispielsweise sein, dass das Zwitterion nicht mit dem Vernetzer MBAAm reagiert.

5.1.4 Modifikation von PET1000-Membranen mittels Pore-filling

5.1.4.1 Synthese mittels Photopolymerisation

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass Pore-filling mittels UV-Polymerisation mit einem PNIPAAm-co-PSPE Gel möglich ist. Jedoch scheint die Modifikation inhomogen und nicht reproduzierbar zu sein. Anhand der Permeabilitätsmessungen ist klar, dass alle Membranen zumindest teilweise gefüllte Poren haben, da die Permeabilität nach der Modifikation gesunken ist. Jedoch ist sie in allen Fällen, auch bei gleicher Parametereinstellung, unterschiedlich stark gesunken, was darauf hindeutet, dass die Membranporen in allen Fällen vermutlich zu verschiedenen Anteilen gefüllt sind. Zudem ist es möglich, dass auf der Membranoberfläche eine Hydrogelschicht haftet, so dass der Fluss durch die Membran auch durch diese Schicht behindert wird. Die Permporometrie-Ergebnisse lassen vermuten, dass beides in unterschiedlichem Ausmaß auch innerhalb einer Membran vorhanden sein kann. Es kann sowohl eine Hydrogelschicht auf Teilen der Membran haften und die Poren können innerhalb einer Membran unterschiedlich stark gefüllt sein. Dies könnte aufgrund der breiten Porengrößenverteilung zu vermuten sein. Allerdings muss beachtet werden, dass das Gel durch den Trocknungsprozess unregelmäßige Polymeraggregate ausbildet, so dass die Inhomogenität auch durch die Trocknung hervorgerufen worden sein kann. Generell deuten die PMI-Ergebnisse jedoch auf eine Modifizierung mittels Pore-filling hin. Scheinbar kann durch die Anpassung von Parametern, wie Temperatur, UV-Intensität und Initiator oder Vernetzeranteil keine höhere Reproduzierbarkeit erreicht werden. Somit ist zu vermuten, dass diese auf die praktische Durchführung der Modifizierung zurück zu führen ist. Da die

Precursorlösung manuell aus der Plastiktüte herausgedrückt wurde (vgl. Abschnitt 6.3.2), ist es möglich, dass unterschiedlich viel der Lösung aus den Poren und von der Oberfläche entfernt worden ist. Die Tatsache, dass auf den REM-Bildern keine Füllung in den Poren zu sehen war, ist nicht unbedingt verwunderlich. Denn die einzelnen Maschen des Hydrogels können aufgrund der Auflösung des Rasterelektronenmikroskops nicht sichtbar gemacht werden. Es wäre höchstens zu erwarten gewesen, dass Polymeraggregate in den Poren und an der Oberfläche zu sehen wären. Diese sind jedoch scheinbar nur bei größeren Gelmengen auf der Membran mittels REM sichtbar zu machen, so wie es in Abbildung 9.2 (Anhang) zu sehen ist. Bei dieser Membran ist wohl während der Modifizierung eine Falte in der Plastiktüte entstanden, so dass die Monomerlösung nicht vollständig herausgedrückt wurde. An dieser Stelle ist eine dicke Hydrogelschicht entstanden, welche beim Eintrocknen große Aggregate zurück ließ.

5.1.4.2 Synthese mittels Redoxpolymerisation

In allen Fällen ist die Permeabilität der Membranen nach dem Pore-filling stark gesunken. Daraus lässt sich schließen, dass die Poren zumindest teilweise gefüllt sind. Es ist zu vermuten, dass die Vormodifizierung ebenfalls einen großen Einfluss auf die Permeabilität der Membranen hat. So ist es beispielsweise möglich, dass die Membran, die zuvor mit PNIPAAm-Ketten gepropft und anschließend gefüllt wurde, aufgrund der Vormodifizierung die geringste Permeabilität aufweist (vgl. Abschnitt 4.4.1). Zum einen verringern sie selbst den Fluss durch die Poren und zum anderen ist es möglich, dass das Gel auf diesen Ketten besser haften kann. Bei den Membranen, die nur kurze Ketten in den Poren gepropft haben, welche lediglich als Anker für das Gel dienen sollen, ist die Permeabilität etwas höher. Jedoch liegt die Permeabilität für alle Membranen in einem ähnlichen Bereich. Bei den Membranen, die mit einem reinen PNIPAAm-Gel gefüllt sind, ist die Permeabilität deutlich höher als für die übrigen Membranen. Dementsprechend scheint es, als würde PSPE zu einem stärkeren Pore-filling führen als PNIPAAm. Auch hier scheint die Stärke der Füllung von der Vormodifikation bestimmt zu werden. Die langen PSPE-Ketten scheinen zu einem geringeren Fluss und zu mehr Homogenität innerhalb der einzelnen Membrantypen zu führen. Doch trotz des hohen Flusses lässt sich sagen, dass das Pore-filling auch für die Membranen, welche mit kurzen PNIPAAm-Ketten

gepfropft und einem PNIPAAm-Gel gefüllt worden sind, erfolgreich ist. Dies kann man daran erkennen, dass die Permeabilität um etwa das 10-fache von 55000 L/m²hbar auf unterhalb von 5000 L/m²hbar gesunken ist.

Insgesamt ist die Reproduzierbarkeit deutlich höher, als beim Pore-filling via Photopolymerisation. Vermutlich liegt es zum einen an einer besseren Polymerisierbarkeit von SPE und NIPAAm, was durch Tests mit Bulkhydrogelen gezeigt wurde (vgl. Abschnitt 5.1.2). Jedoch ist zu beachten, dass beim Pore-filling via Redoxpolymerisation auch die praktische Durchführung verändert wurde. Die Membran befand sich nicht in einem Plastiktütchen, sondern war direkt zwischen zwei flachen Gläsern eingespannt. Somit ist die Modifikation nicht mehr so stark von Abweichungen in der Durchführung bestimmt. Beispielsweise wurde die Stärke des Pore-filling bei der Synthese in den Tüten davon bestimmt, wie effizient die überschüssige Monomerlösung rausgedrückt wurde. So ist es möglich, dass die Lösung nicht vollständig von der Oberfläche entfernt wurde, wodurch sich eine Hydrogelschicht an der Oberfläche bildete. Zudem war die Bildung kleinster Falten, in denen sich die Lösung ansammelte, möglich. Bei dem Einspannen zwischen den Platten ist die Stärke, mit der auf die Membran gedrückt wird, immer gleich, da sie von Metallklammern ausgeübt wird. Zudem ist die Oberfläche der Platten glatt, so dass es nicht zur Faltenbildung oder anderen Artefakten kommen kann. Abschließend lässt sich sagen, dass das Pore-filling mittels Redoxpolymerisation erfolgreich war und zu einer höheren Reproduzierbarkeit führt als das mittels Photopolymerisation.

5.1.5 Responsivität auf Temperatur und Ionen

5.1.5.1 PNIPAAm-co-Polyzwitterion Gele

Es zeigte sich, dass das Quellungsverhalten von mehreren Faktoren bestimmt wird, zum einen von äußeren Faktoren wie der Temperatur und dem Vorhandensein von Ionen und ihrer Konzentration und zum anderen von gelspezifischen Faktoren wie der Zusammensetzung und dem Initiatoranteil, der zur Synthese verwendet worden ist. Ein Initiatoranteil von 2 % führte bei den mittels Photopolymerisation synthetisierten Gelen zur stärksten Quellung, während Gele, die mit 1 % bzw. 3 % Initiator synthetisiert worden sind, die schwächste Quellung aufwiesen. Nach Flory's

Quellungstheorie wird die Quellung vom osmotischen Druck, der Vernetzungsdichte und der Affinität des Polymers zu Wasser bestimmt [8]. Da PNIPAAm keine Ladungen aufweist und auch das Zwitterion eine Nettoladung von 0 besitzt, ist davon auszugehen, dass kein osmotischer Druck auf das Hydrogel wirkt. Die Affinität der Gele gegenüber Wasser unterscheidet sich lediglich um den copolymerisierten Initiator. Bei Irgacure[®] 127 handelt es sich um ein stark hydrophobes Molekül, was somit mit zunehmendem Initiatoranteil die Hydrophobie des Gels erhöht. Dies könnte eine teilweise Erklärung für den niedrigen Quellgrad des Gels mit einem Initiatoranteil von 3 % sein. Des Weiteren hat der Initiator einen Einfluss auf die Struktur des Gels. Wie bereits mittels rheologischer Messungen vorausgesagt (vgl. Abschnitt 5.1.1.3), besteht das Gel mit 3 % Vernetzeranteil aus vielen aber kurzen Ketten, so dass das Netzwerk feinmaschiger ist. Dies führt zu einem starren Netzwerk, welches die Quellung behindert [122].

Der Quellungsverlauf der Copolymergele lässt sich durch die Kombination des Temperatur-responsiven Verhaltens der einzelnen Monomere erklären. Bei hohen PNIPAAm Anteilen wird es von seinen Eigenschaften dominiert, weshalb bei über 32 °C die PNIPAAm Ketten kollabieren, was zu einem Entquellen des Gels führt. Mit steigendem zwitterionischen Anteil nimmt die Quellung auch bei hohen Temperaturen zu, da das Verhalten des Polyzwitterions immer mehr Einfluss auf das Verhalten des Copolymergels hat. Dieses zeigt eine UCST und quillt somit bei zunehmender Temperatur stärker. Bei einem Anteil von 50 % heben sich die beiden gegenteiligen Effekte nahezu auf, so dass das Copolymergel kaum noch Temperatur-sensitive Eigenschaften aufweist. Bei niedrigen Temperaturen verhält es sich genau umgekehrt. Hier führen hohe zwitterionische Anteile zu einem Sinken des Quellungsgrads, da aufgrund der UCST das Polyzwitterion eine geringe Quellung bei niedrigen Temperaturen aufweist. Der gleiche Effekt lässt sich auch in Abbildung 4.2.1 beobachten. Hier nimmt mit zunehmendem zwitterionischen Anteil der Quellungsgrad bei einer konstanten Temperatur von 40 °C zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass PSPE bei hohen Temperaturen ein gutes Quellungsverhalten zeigt, so dass das Entquellen des PNIPAAm kompensiert wird. Bei einer Temperatur von 10 °C hingegen führt der höhere zwitterionische Anteil zu einem Entquellen des Gels, was darauf zurückzuführen ist, dass PSPE eine UCST hat. Das Unterschreiten dieser führt bei höheren Anteilen zu einem kollabieren. PNIPAAm jedoch quillt bei

niedrigen Temperaturen stärker, so dass es das Kollabieren des PSPE Anteils kompensieren kann.

Im Bezug auf die Ionen-Responsivität ist zu erkennen, dass das Anion ClO_4^- zu einer stärkeren Quellung führt als NO_3^- . Grundsätzlich ist eine stärkere Quellung in Anwesenheit von Ionen auf den Anti-Polyelektrolyteffekt zurückzuführen. Bei diesem bilden die Ladungen Ionenpaare mit gegensätzlich geladenen Ionen, so dass die Ladungen abgeschirmt werden und sich die Ladungen im Polymer nicht mehr gegenseitig anziehen, was zur Expansion des Polymers führt. Nach Collins ist die Tendenz Ionenpaare zu bilden stärker, wenn die gegenteilig geladenen Ionen eine ähnliche Größe und Ladungsdichte besitzen [16]. Dem HSAB Konzept zufolge werden die Ionen mit einer hohen Ladungsdichte als "hart" und die mit geringer Ladungsdichte als "weich" bezeichnet [123]. Mit dieser Theorie lässt sich die stärkere Quellung in Anwesenheit von ClO_4^- -Ionen erklären, da das Ammoniumion des Zwitterions weich ist und somit bevorzugt mit dem größeren und somit weicherem ClO_4^- -Anion Ionenpaare bildet als mit NO_3^- . Zudem ist diese Theorie im Einklang mit der Hofmeister Reihe. Dieser zufolge haben chaotrope Ionen, wie ClO_4^- eine stärkere Tendenz mit Makromolekülen zu wechselwirken als Kosmotrope [124]. Dies liegt vermutlich an der größeren Hydrathülle der chaotropen Ionen, die die gegenseitige Anziehung zwischen den Ionen schwächt. Beide Theorien erklären auch, dass ClO_4^- zu einer stärkeren Quellung führt als Cl^- . In beiden Fällen wird der Anti-Polyelektrolyteffekt durch ein schlechtes Anlagern des K^+ -Kations an der Sulfonatgruppe verstärkt, wie in Abbildung 5.2 schematisch skizziert. Somit wird die positive Ladung am Zwitterion durch die ClO_4^- -Anionen ausgeglichen, während die negative Ladung weitestgehend bestehen bleibt. Dies führt zu einer Abstoßung der Polymerketten und somit zu einer stärkeren Quellung. Bei den Kationen führt Ba^{2+} zu einer stärkeren Quellung als K^+ . Dabei muss beachtet werden, dass Bariumkationen zweifach negativ geladen sind. Bilden diese Ionenpaare mit den Sulfonatgruppen so kommt es nicht zu einer ausgeglichenen Ladung, sondern zu einer positiven Ladung der Kette, da die Sulfonatgruppe nur einfach negativ geladen ist (Abb. 5.2). Dementsprechend enthält eine Zwitterioneinheit nun zwei positive Ladungen was zu einer starken Abstoßung und somit Quellung des Polyzwitterions führt. Die KCl-Lösung 1000 mmol/L führt tendenziell bei allen Temperaturen zu einem Entquellen der Gele bis zu einem zwitterionischen Anteil von 30 %. Dies liegt vermutlich an der Zerstörung der Wasserstoffbrückenbindungen in den PNIPAAm-Molekülen durch die

hohe Ionenkonzentration, was als Aussalzeffekt bezeichnet wird. Bei einem zwitterionischen Anteil von 50 % hingegen führt 1000 mM KCl-Lösung zu einer stärkeren Quellung. Dies liegt vermutlich daran, dass der auftretende Anti-Polyelektrolyteffekt des Polyzwitterions den Aussalzeffekt des PNIPAAm überkompensiert. Das Polyzwitterion hingegen ist nicht so stark vom Aussalzeffekt betroffen, wie PNIPAAm, da es wesentlich polarer ist und polare Makromoleküle generell weniger stark zum Aussalzen neigen als unpolare [125].

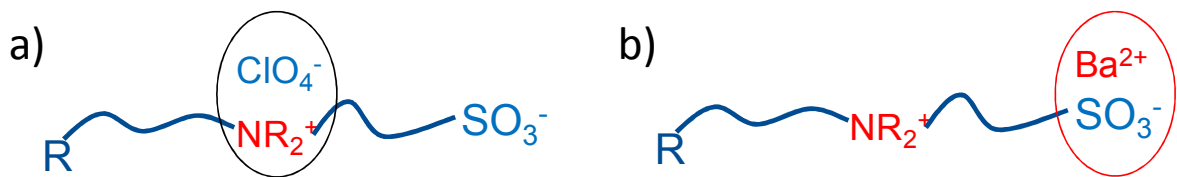


Abbildung 5.2: Bildung von Ionenpaaren zwischen a) der Ammoniumgruppe des Polyzwitterions und einem ClO_4^- -Anion und b) der Sulfonatgruppe des Polyzwitterions und einem Ba^{2+} -Kation

5.1.5.2 Via Photopolymerisation modifizierte Membranen

Zur Erklärung des Permeabilitätsverhaltens der modifizierten Membranen in Abhängigkeit von Temperatur und Ionen soll das Quellungsverhalten der Bulkhydrogele herangezogen werden. Das entsprechende Gel mit einer Komposition M07M'03DC10 entquillt mit zunehmender Temperatur, wobei keine scharfe LCST zu beobachten ist. Bei der Zugabe von KCl 1000 mmol/L nimmt der Quellungsgrad aufgrund des Aussalzeffekts ab. Hingegen nimmt er bei KClO_4 100 mmol/L zu, da die Polymerketten expandieren. Allerdings muss bei dem Vergleich beachtet werden, dass es sich bei den Bulkgele um eine freie Quellung handelt, während die Gele in Poren nicht frei quellen und kollabieren können, da sie an den Porenwänden fixiert sind. Demensprechend können die Bulkhydrogele in einer Makrosynärese kollabieren, was bedeutet, dass das ganze Gelnetzwerk zusammenschrumpft und die Maschen kleiner werden. Hingegen werden beim nicht freien Quellen Polymeraggregate gebildet, was als Mikrosynärese bezeichnet wird. Durch die Bildung der Aggregate kommt es zu einer Vergrößerung der Maschenweite [126]. Beide Prozesse werden in Abbildung 5.3 dargestellt.

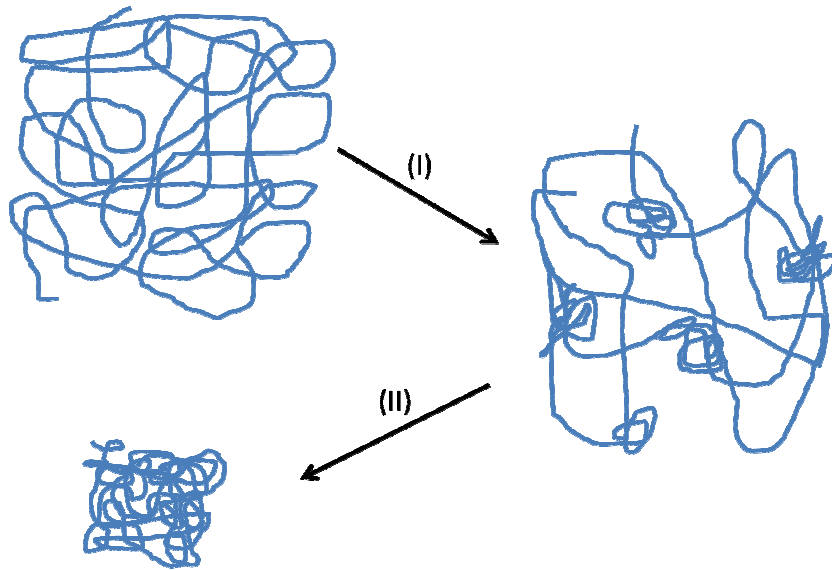


Abbildung 5.3: Mechanismen beim Schrumpfen eines Gels in (I) der Mikrosynärese bei der Aggregate gebildet werden und (II) der Makrosynärese bei der das ganze Gel schrumpft und die Maschenweite verkleinert wird [126]

Alle getesteten Membranen reagieren unterschiedlich auf Ionen- und Temperaturänderungen, was für eine inhomogene und nicht reproduzierbare Modifizierung spricht. Die ersten beiden reagieren mit einer Permeabilitätserhöhung auf zunehmende Temperatur. Dies passt zu den Ergebnissen der freien Quellung, bei der die Gele kollabieren. In den Poren kommt es zur Mikrosynärese, so dass die Maschenweite vergrößert wird und mehr Wasser passieren kann. Bei der letzten Membran kommt es hingegen tendenziell eher zu einer Permeabilitätsabnahme, was durch eine Hydrogelschicht auf der Membranoberfläche verursacht werden kann, wie in Abbildung 5.4 skizziert. Diese entquillt in einer Makrosynärese, so dass das Gelnetzwerk sich verdichtet und weniger Wasser passieren lässt. Dieser Effekt wurde bereits von Matsukuma et al. beobachtet, als sich die Ionenpermeabilität mit zunehmender Temperatur bei Temperaturerhöhung verringerte [127]. Auch die unterschiedliche Reaktion auf Ionen kann womöglich damit erklärt werden, dass die Oberfläche teilweise mit dem Hydrogel bedeckt ist. Die erste Membran reagiert auf Ionen so, wie es von der freien Quellung zu erwarten wäre. Die hohe Salzkonzentration führt zum Aussalzen des Gels, so dass die Maschen innerhalb der Poren sich vergrößern und der Fluss zunimmt. Bei der Zugabe von KClO_4 quillt das Gel, so dass das Netzwerk sich verdichtet und die Durchlässigkeit abnimmt. Die Tatsache, dass bei der zweiten Membran auch bei KCl die Permeabilität abnimmt, könnte eventuell auf einen schwankenden Zwitterionenanteil im Gel hindeuten, der durch die Inhomogenität der Precursorlösung entstanden sein kann. Die dritte

Membran hingegen verhält sich komplett anders. Hier führen beide Salze bei 10 °C und 40 °C eher zu einer Erhöhung der Permeabilität, was ebenfalls für eine Hydrogelschicht auf der Oberfläche sprechen würde. Durch die Salzzugabe quillt das Gel, so dass mehr Wasser durch die Gelschicht fließen kann. Die Tatsache, dass es sich bei 20 °C umgekehrt verhält und die Permeabilität in Anwesenheit von Ionen sinkt, könnte auf eine Kombination aus dem Verhalten des Gels an der Oberfläche und in den Poren zu erklären sein. Zum einen sinkt die Permeabilität wenn das Gel an der Oberfläche kollabiert und zum anderen steigt sie dadurch, dass das Gel in den Poren kollabiert.

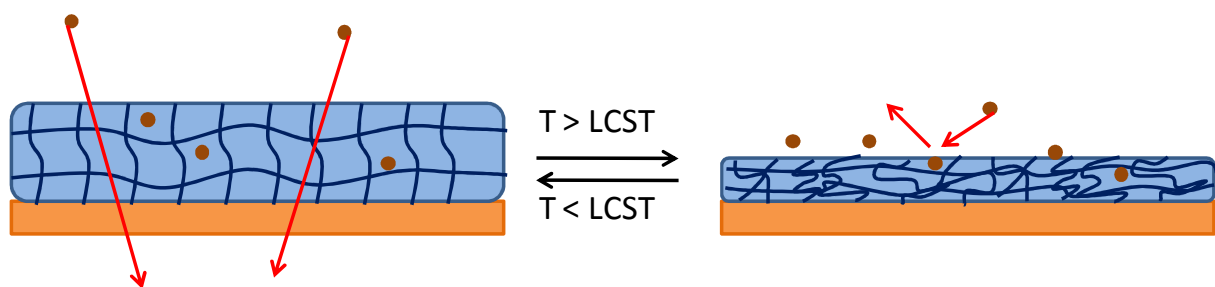


Abbildung 5.4: Hydrogelschicht auf der Membranoberfläche lässt im gequollenen Zustand aufgrund der größeren Maschenweite mehr Wasser bzw. Salzlösung durch als im kollabierten Zustand

5.1.5.3 Via Redoxpolymerisation modifizierte Membranen

Bei allen mittels Pore-filling via Redoxpolymerisation modifizierten Membranen lässt sich sowohl eine Temperatur- als auch eine Ionen-Responsivität beobachten. Allerdings sind die Stärke dieser und der Einfluss auf die Permeabilität stark abhängig von der Architektur. Bei dem Membrantyp, bei dem in den Poren nur sehr kurze Ketten gepropft sind und mit reinen bzw. statistischen Gelen gefüllt sind, ist ein eindeutiger Trend zu beobachten. Mit abnehmendem PNIPAAm-Anteil im Gel nimmt die Temperatur-Responsivität ab, während die Ionen-Responsivität zunimmt. Dies ist damit zu erklären, dass mit einem höheren Anteil des jeweiligen Polymers, deren Eigenschaften entsprechend stärker zum Verhalten des Gels beitragen. Wenn das Polymer kollabiert, bilden die PSPE bzw. PNIPAAm Abschnitte im Gel Assoziate, welche zum Schrumpfen des gesamten Gels führen. Diese Form der Entquellung wurde sowohl für vernetzte Polymere als auch für nicht vernetzte beschrieben[86, 128] und wird in Abbildung 5.5 für die Unterschreitung des UCST von PSPE bzw. Überschreitung der LCST von PNIPAAm skizziert.

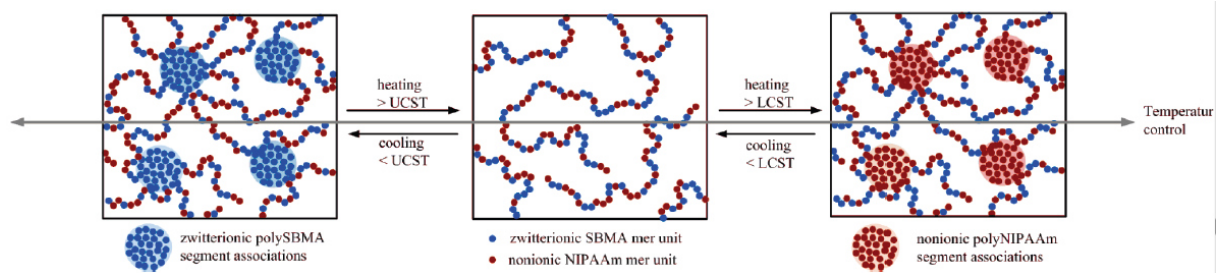


Abbildung 5.5: Bildung von Assoziaten in unvernetzten Polymeren bei Unterschreitung der UCST von PSPE bzw. Überschreitung der LCST von PNIPAAm [86]

Ansonsten entspricht das Verhalten den Erwartungen und deutet darauf hin, dass das Gel innerhalb der Poren via Mikrosynärese schrumpft und dass keine Gelschicht vorhanden ist. So erhöht sich die Permeabilität, wenn die LCST von PNIPAAm überschritten wird, da das Gel in den Poren kollabiert. Das Vorhandensein von Ionen wie KClO_4 und KCl führt zu einem Quellen von PSPE, so dass Gele mit einem hohen PSPE-Anteil innerhalb der Poren aufquellen und die Permeabilität verringert wird. Die Vormodifizierung mit kurzen PNIPAAm- bzw. PSPE-Ketten scheint keinen Einfluss auf die Responsivität dieser Membranen zu haben.

Für den Fall, dass lange PSPE- bzw. PNIPAAm-Ketten gepfropft sind und die Poren mit PNIPAAm- bzw. PSPE Gel gefüllt sind, lässt sich sowohl eine starke Temperatur- als auch Ionen-Responsivität beobachten. Bei der Membran mit gepfropften PNIPAAm-Ketten und PSPE-Gel ist die Temperatur-Responsivität sogar deutlich stärker ausgeprägt, als bei der Membran, welche nur mit PNIPAAm-Ketten gepfropft ist. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass das PSPE-Gel an den langen PNIPAAm Ketten haftet. Kollabieren die Ketten beeinflussen sie auch das Gelnetzwerk, so dass in der Mitte der Pore ein Freiraum entsteht. Eine andere Möglichkeit wäre, dass das Gel dadurch, dass die Ketten kollabieren unter Spannung gerät und die Maschen sich vergrößern. Jedenfalls ist aus den Ergebnissen der Diffusion deutlich abzulesen, dass bei 25 °C kein Freiraum in der Mitte der Poren vorherrscht. Wäre dies der Fall, würden alle Dextranmoleküle ungehindert durch die Membran diffundieren können, da die Porengröße dann über 1000 nm betragen würde. Auch bei 40 °C scheint kein Freiraum vorhanden zu sein, da zwar größere Partikel durch die Membran diffundieren können, jedoch ein Teil auch zurückgehalten wird. Die größeren Partikel haben ein Gewicht von etwa 2000 KDa und somit einen Durchmesser von etwa 34 nm. Somit müssen die Maschen eine Weite von mindesten 34 nm haben (vgl. Abb. 4.3.6).

Die Responsivität in Bezug auf die Temperatur fällt wie erwartet aus. Bei 40 °C kollabiert PNIPAAm und die Permeabilität erhöht sich, wie im Falle der Membran mit gepfropften PNIPAAm-Ketten und dem PSPE-Gel bzw. der Membran, die nur mit PNIPAAm-Ketten gepfropft ist, zu sehen ist. Im Falle von KCl 1000 mmol/L bei 40 °C erhöht sich die Permeabilität am meisten, da hier zusätzlich zum Temperatureffekt auch der Aussalzeffekt eintritt. Durch diesen Effekt erhöht sich die Permeabilität auch bei 25 °C in KCl-Lösung und bei 10 °C für die Membran mit gepfropften PNIPAAm-Ketten. Für die Membran mit gepfropften PNIPAAm-Ketten und PSPE-Gel verringert sie sich hingegen. Zum einen liegt dies am Temperatureffekt von PNIPAAm, da die Ketten bei niedrigen Temperaturen stärker aufquellen. Zum anderen könnte dies durch das PSPE Gel begründet werden, da der PNIPAAm Effekt nicht allzu groß ist. Das PSPE-Gel quillt in Anwesenheit von KCl auf und verringert so den Fluss durch die Membran. Ähnliches lässt sich bei KClO_4 bei 10 °C beobachten. Hier fällt der Aussalzeffekt weg. Somit quellen die PNIPAAm-Ketten und gleichzeitig auch das PSPE-Gel auf, was zu einem geringen Fluss durch die Membran führt.

Insgesamt lässt sich sagen, dass bei der Membran mit gepfropften PNIPAAm-Ketten und PSPE-Gel die PNIPAAm-Ketten die Responsivität der Membran dominieren. Bei der Membran mit PSPE-Ketten und PNIPAAm-Gel ist dies jedoch nicht der Fall. Eine mögliche Erklärung dafür könnten die unterschiedlichen Schichtdicken der gepfropften Ketten sein. Die Schichtdicke von PNIPAAm war mit 600 nm erheblich dicker als die von PSPE, welche lediglich 200 nm betrug. Somit ragen die PNIPAAm-Ketten weiter in die Poren hinein und können das Verhalten der Membran so stärker beeinflussen. Bei der Membran mit gepfropften PSPE-Ketten und PNIPAAm-Gel ist der Temperatureffekt des PNIPAAm-Gels kaum zu erkennen. Die Permeabilität steigt bei 40 °C nur geringfügig an. Dies hängt vermutlich mit dem Effekt des PNIPAAm, durch den der Ioneneffekt des PSPE kompensiert wird, zusammen. Bei der Membran, die nur mit PNIPAAm-Gel gefüllt ist, ist dieser hingegen stark ausgeprägt. Ebenfalls wird der Aussalzeffekt bei KCl 1000 mmol/L scheinbar vom Ioneneffekt von PSPE kompensiert. Bei Raumtemperatur in KClO_4 100 mol/L spielt weder der Aussalzeffekt noch der Temperatureffekt eine Rolle auf die Membran. Hier sieht man daher den Einfluss der Ionen auf die PSPE-Ketten die aufquellen und somit die Permeabilität verringern. Sie verringert sich im Falle der Membran mit gepfropften PSPE-Ketten und PNIPAAm-Gel sogar stärker als bei reinem PSPE-Gel. Der Grund dafür könnte derselbe sein, der schon bei der Membran mit gepfropften PNIPAAm-

Ketten erwähnt wurde. Das PNIPAAm-Gel ist mit den PSPE-Ketten verankert und wird somit stark von diesen beeinflusst.

Die Ergebnisse der Diffusionsmessungen bestätigen ebenfalls die starke Temperatur- und Ionen-Responsivität der Membranen, die mit interpenetrierenden Ketten und einem Gel gefüllt sind. Bei einer Temperaturerhöhung von 40 °C verschiebt sich die Siebkurve für beide Membrantypen deutlich zu höheren Werten. Dies lässt vermuten, dass die Maschenweite sich vergrößert hat und auch größere Dextranmoleküle die Membran passieren können. Bei 40 °C und der Anwesenheit von KClO_4 schließen sich die Poren in beiden Fällen leicht, was daran deutlich wird, dass die Siebkurve sich zu kleineren Molmassen verschiebt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die PSPE-Ketten bzw. das PSPE-Gel aufquellen und die Maschenweite kleiner wird.

Erstmals verwunderlich scheint, dass die Siebkurve sich bei 25 °C und in Anwesenheit von KClO_4 zu größeren Werten verschiebt, als bei 25 °C in Wasser. Jedoch konnte durch zusätzliche Filtrationsexperimente gezeigt werden, dass KClO_4 zu einer Verkleinerung des Durchmessers von Dextranen führt (Anhang Abb. 9.1). Somit kann angenommen werden, dass nicht die Maschen des Hydrogelnetzwerks sich vergrößern, sondern sich die Dextranmoleküle verkleinern. Zur Bestimmung der Molmasse wird das Salz entfernt und sie erhalten ihre ursprüngliche Größe zurück, welche dann mittels GPC bestimmt wird.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich die Redoxpolymerisation gut zum Pore-filling eignet. Bei der Füllung mit statistischen Copolymergelen aus PSPE und PNIPAAm geht die Thermoresponsivität mit zunehmender Ionen-Sensitivität verloren und umgekehrt. Bei Membranen, welche mit interpenetrierenden Ketten und einem Gel gefüllt sind, konnte sowohl eine gute Ionen- als auch eine gute Temperatur-Responsivität festgestellt werden.

5.2 Modifizierung von PET80-Membranen mittels Pfropfung via ATRP

5.2.1 Synthese von gepfropften Diblock-Strukturen

Die Ergebnisse zeigten, dass die Pfropfung einer Diblockstruktur aus PSPE und PNIPAAm möglich ist. Dabei ist zu beachten, dass der erste Block mit dem

Katalysator CuBr und der zweite mit CuCl gepfropft wurde. Diese Reihenfolge muss beachtet werden, weil die Kohlenstoff-Brom Bindung schwächer ist, als die Kohlenstoff-Chlor Bindung. Das Halogen des Katalysators verbleibt als Endgruppe an der Polymerkette und dient für die folgende Polymerisation des zweiten Blocks als Makroinitiator. Enthält der Makroinitiator eine Brom-Kohlenstoff Bindung, kann diese mittels CuCl als Katalysator gespalten werden, was umgekehrt schwieriger ist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Kohlenstoff-Brom Bindung bevorzugt gespalten wird, so dass es zu einem gleichmäßigen Kettenwachstum auf dem ersten Block kommt, wie in Abbildung 5.6 dargestellt. Zudem ist nicht auszuschließen, dass eventuell nicht verbrauchter Initiator, der an der PET-Oberfläche immobilisiert ist, ebenfalls als Ausgangspunkt für ein Kettenwachstum genutzt wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei hoher Initiatordichte nur etwa 10 % des immobilisierten Initiators tatsächlich zum Kettenwachstum genutzt werden [92]. Allerdings ist der nicht genutzte Initiator aus sterischen Gründen schwierig erreichbar, weshalb davon auszugehen ist, dass ein Kettenwachstum von der Oberfläche beim Pfropfen des zweiten Block nur geringfügig entsteht und dass die Auswirkungen auf die Responsivität vernachlässigbar sind.

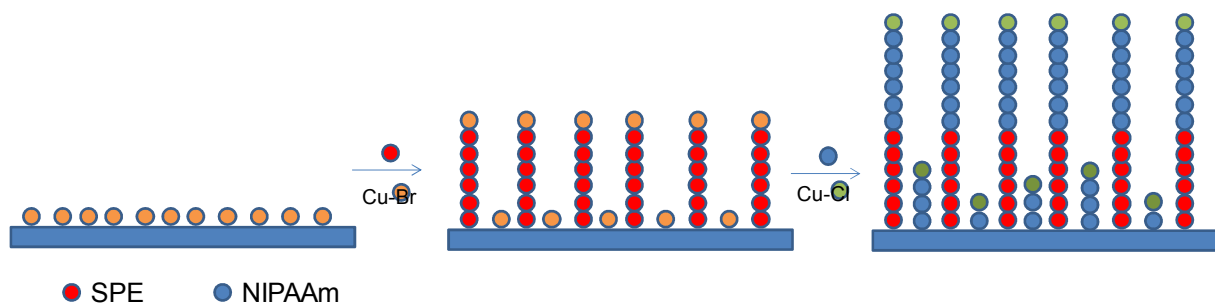


Abbildung 5.6: Wachstum von PSPE-Ketten als erster Block mit CuBr als Katalysator und PNIPAAm-Ketten als zweiter Block mit CuCl als Katalysator

Bei der Pfropfung nach der Vorschrift von Yang und Ulbricht konnte ein schnelles Wachstum beobachtet werden [4], wobei der Wachstumsverlauf mit zunehmender Polymerisationszeit abflachte (vgl. Abb. 4.37). Dieses Verhalten könnte damit erklärt werden, dass sich mit zunehmendem Polymerisationsgrad der Abstand zwischen den aktiven Polymerkettenenden verringert, wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit einer Kombination zweier aktiver Kettenenden, was zum Verlust der Endgruppen und somit der Reaktivität führt. Dies wird von Permeabilitätsmessungen gestützt, die zeigen, dass die Poren bei einem DG >1,25 g/cm² SPE bereits sehr stark gefüllt sind, so dass ein höherer Druck angewendet

werden musste um einen Fluss durch die Membran zu erreichen (siehe im Anhang Abbildung: 9.4). Zudem fällt auf, dass bei der Modifizierung der Membranen mit PSPE bei gleicher Polymerisationszeit verschiedene Funktionalisierungsgrade erreicht werden. Bei den ersten modifizierten Membranen, welche anschließend zur Pfropfung von PNIPAAm aus DMF verwendet werden, werden etwas höhere Funktionalisierungsgrade erreicht, als bei der zweiten Modifikationsreihe, die zum Pfropfen von PNIPAAm aus Methanol/Wasser verwendet wird. Dies ist ein Hinweis auf eine schnelle Reaktion, die sich nicht allzu gut kontrollieren lässt. Diese unkontrollierte Reaktion kann damit erklärt werden, dass Wasser als Lösungsmittel für die ATRP genutzt wird. Dieses ist dafür bekannt die Polymerisation zu beschleunigen, was zum Verlust der Kontrolle führt [129, 130].

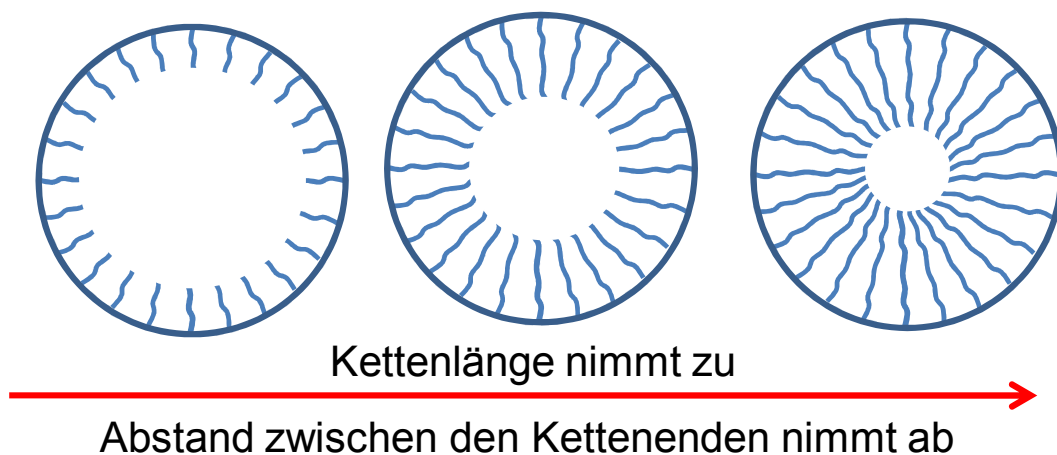


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Tatsache, dass mit zunehmender Kettenlänge des gepfropften Polymers in den Poren sich der Abstand zwischen den aktiven Kettenenden verringert, was die Wahrscheinlichkeit für eine Kombination erhöht

Bei der Pfropfung des zweiten Blocks aus DMF und Methanol/Wasser wird der DG von PNIPAAm durch den DG des ersten Blocks, der aus PSPE-Ketten besteht, beeinflusst. Die Tatsache, dass der DG eines zweiten Blocks mit zunehmendem DG des ersten abnimmt, könnte auf die zunehmenden Terminationsreaktionen zurückzuführen sein, wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind. Insgesamt kann jedoch beobachtet werden, dass beim Pfropfen aus Methanol/Wasser die deutlich höheren Funktionalisierungsgrade erreicht werden, was an der Löslichkeit von PSPE in den unterschiedlichen Lösungsmitteln liegen kann. PSPE ist ein hydrophiles Polymer, welches sich gut in polaren Lösungsmitteln, vor allem Wasser, löst. Zur Überprüfung der Quellung von PSPE wurden die Quellungsgrade von PSPE-Hydrogelen in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen, welche in Abbildung 5.8 dargestellt werden. Die Messungen bestätigen, dass PSPE in DMF deutlich stärker

entquillt als in einem Gemisch aus Methanol und Wasser (7/3). Bei Polymerketten führt dies dazu, dass die Ketten Knäuel bilden und hydrodynamisches Volumen verlieren. Passiert dies während der Pfropfung mit PNIPAAm als zweiten Block, ist das aktive Kettenende schwieriger für eine weitere Polymerisation zugänglich. Dies führt dazu, dass nicht mehr alle Kettenenden genutzt werden können oder die Polymerisation langsamer voranschreitet.

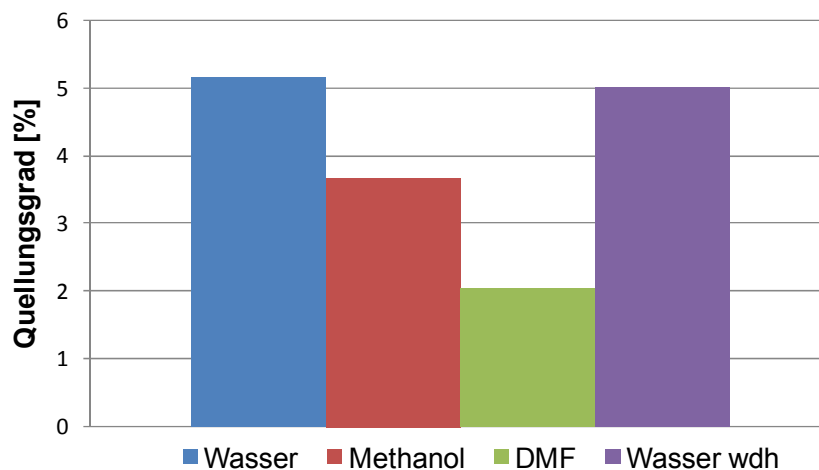


Abbildung 5.8: Anhand der Überprüfung des Quellungsgrads eines PSPE-Gels wird bestätigt, dass PSPE in DMF stärker entquillt als in in einem Gemisch aus Methanol und Wasser (7/3)

Wie zuvor beschrieben, schreitet die Polymerisation von PSPE-Ketten sehr schnell voran, ist jedoch nicht gut kontrollierbar und führt zu Terminationsreaktionen, was wiederum dazu führt, dass der zweite Block nicht effizient gepfropft werden kann. Um dies zu umgehen wurde die Polymerisation verlangsamt. Aus dem linearen PSPE Wachstum (vgl. Abb. 4.39) wird deutlich, dass die Polymerisation deutlich kontrollierter abläuft und davon auszugehen ist, dass weniger Terminationsreaktionen entstehen. Die Tatsache, dass der Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm als zweiter Block unabhängig vom PSPE Block ist (vgl. Abb. 4.37), bestätigt diese Annahme. Scheinbar sind beim Pfropfen des ersten Blocks kaum Endgruppen verloren gegangen, so dass auf dem ersten Block genauso viele Ketten wachsen können, wie direkt auf der Membran. Die erfolgreiche Pfropfung des zweiten Blocks impliziert, dass tatsächlich eine Blockstruktur erreicht wurde.

5.2.2 Responsivität der Membranen mit gepfropfter Diblock-Struktur

5.2.2.1 Einfluss von Ionenkonzentration und Temperatur

Es zeigte sich, dass die Porengröße einer PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran in der Gegenwart von Salzen abnimmt, was auf den Anti-Polyelektrolyteffekt des PSPE Blocks zurückzuführen ist. Die Stärke der Zunahme ist zum einen von der chaotropen Wirkung der Salze auf die PSPE Schicht abhängig und zum anderen davon, wie das Salz den PNIPAAm Block beeinflusst. Wurden die Lösungsmittel Wasser, CaCl_2 und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 50 mmol/L oder KClO_4 , KCl oder KNO_3 100 mmol/L benutzt, scheint die Lösung keinen Einfluss auf den PNIPAAm Block, sondern nur auf den PSPE Block zu haben. Um die LCST von PNIPAAm deutlich abzusenken und so ein Aussalzen zu bewirken, sind höhere Ionenkonzentrationen als 100 mmol/L nötig [35, 131]. Der Effekt der Ionen auf die PSPE Bürsten wird zum einen von der Affinität der entsprechenden Ionenpaare und zum anderen von der chaotropen Wirkung entsprechend der Hofmeister Reihe bestimmt. Die zweiwertigen Kationen hatten keinen stärkeren Einfluss auf die Schichtdicke als die einwertigen, wie es aufgrund der Ergebnisse der Hydrogele zu erwarten wäre (vgl. Abschnitt 5.1.5.1) Generell ist bekannt, dass die Anionen gemäß der Hofmeister Reihe einen stärkeren Einfluss auf Makromoleküle ausüben als Kationen [124]. Da KCl , KNO_3 und KClO_4 über das gleiche Kation verfügen, lässt sich der Einfluss der Anionen auf die PSPE Schicht gut vergleichen. Die Anionen NO_3^- und Cl^- führen zu einer etwa gleich großen Erhöhung der Schichtdicke, obwohl NO_3^- eine stärkere chaotrope Wirkung aufweist als Cl^- . ClO_4^- hingegen zeigt die mit Abstand chaotropste Wirkung aller hier verwendeten Salze womit sich erklären lässt, dass es zur größten Schichtdicke führt. Allerdings hat nicht nur die Ionenart, sondern auch die Ionenkonzentration einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtdicke der PSPE-b-PNIPAAm Schicht. Wie angesprochen, muss die Ionenkonzentration deutlich größer als 100 mmol/L sein, damit der PNIPAAm-Block aussalzt. Es gibt drei Gründe, die wohl alle zum Kollabieren von PNIPAAm beitragen. Erstens können Wassermoleküle, die eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Amid aufbauen und das PNIPAAm stabilisieren durch Ionen polarisiert werden. Zweitens kann die hydrophobe Käfigstruktur, die sich um die Isopropylgruppen aufgebaut hat und zur Stabilisierung beiträgt, durch die Ionen zerstört werden. Und drittens können sich die Ionen direkt an die Amidgruppe binden, so dass der Aufbau stabilisierender Wasserstoffbrückenbindungen nicht

mehr möglich ist [131]. Im Falle, dass KCl 1000 mmol/L als Lösung verwendet wird, ist ein Aussalzen des PNIPAAm Blocks zu sehen. Die Schichtdicke sinkt bei einer reinen PNIPAAm Schicht deutlich. Hingegen salzt die PSPE Schicht nicht aus, sondern expandiert aufgrund des Anti-Polyelektrolyteffekts. Bei einer PSPE-b-PNIPAAm Schicht erkennt man eine Kombination aus beiden Effekten. Die PNIPAAm Schicht salzt aus, während die PSPE Schicht expandiert, was in einer leichten Abnahme der gesamten Schichtdicke resultiert. Werden kleinere Salzkonzentrationen verwendet, zeigt die PNIPAAm-Schicht keinerlei Reaktion auf Ionen. Diese reagiert nur auf eine Temperaturerhöhung mit einer Schichtdickenabnahme, was auf die überschrittene LCST zurückzuführen ist. Die Dicke der PSPE Schicht hingegen steigt bei höherer Temperatur, was damit zusammenhängt, dass PSPE über eine UCST verfügt und somit bei höherer Temperatur eine bessere Löslichkeit aufweist. Die Zunahme in KCl und KClO₄ kann durch die chaotrope Wirkung bzw. die Affinität zur Bildung von Ionenpaaren nach Collins erklärt werden [16]. Höhere Konzentrationen führen dabei zu einer stärkeren Expansion der Polymerketten. Für die PSPE-b-PIPAAm Schichten kann dabei eine Kombination der Eigenschaften von PSPE und PNIPAAm beobachtet werden. Bei 40 °C überkompensiert das Kollabieren der PNIPAAm Ketten die Expansion der PSPE Ketten, was wohl auch auf den deutlich höheren Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm zurückgeführt werden kann. Allerdings zeigt sich, dass die reine PSPE Schicht mit einer höheren Schichtdickenzunahme auf Ionen reagiert, als das Blockpolymer PSPE-b-PNIPAAm, wie in Abbildung 5.9 veranschaulicht ist. Dies könnte mit der Struktur des Blockpolymers erklärt werden. Der lange PNIPAAm-Block könnte den Zugang zum unteren Block behindern, so dass weniger Ionen mit der PSPE Schicht in Kontakt treten könnten. Die Kettendichte beträgt lediglich 0,1 nm⁻² [116], so dass noch ausreichend Platz für die hydratisierten Ionen zur Verfügung stehen sollte. Demensprechend sollten die PNIPAAm Bürsten keine Behinderung für die Diffusion der Ionen darstellen. Somit könnte es sein, dass dieser Unterschied von den PNIPAAm Ketten verursacht wird, obwohl die reine PNIPAAm Schicht keinerlei Wirkung auf Ionen gezeigt hat. Dennoch sollte dieser Punkt noch detaillierter untersucht werden, indem auch die umgekehrte Struktur PNIPAAm-b-PSPE gepfropft und untersucht wird.

Insgesamt konnte jedoch deutlich gemacht werden, dass die Porengröße einer PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran sich in Abhängigkeit der Ionenlösung und der

Temperatur variieren lässt. Dabei führt KClO_4 100 mmol/L zur stärksten Schließung der Poren, während sie sich bei hoher Temperatur in Wasser öffnen.

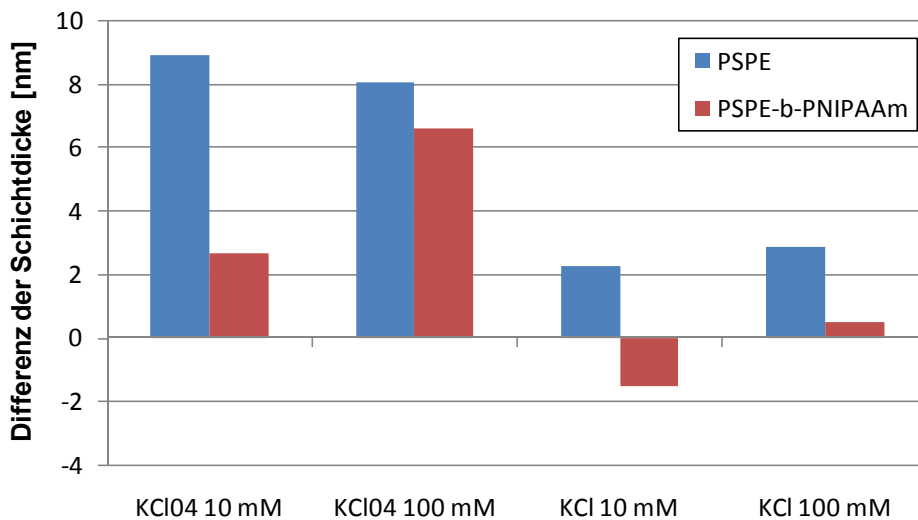


Abbildung 5.9: Vergleich der Schichtdickenänderung einer reinen PSPE und einer PSPE-b-PNIPAAm Schicht in verschiedenen Salzlösungen

Die Ergebnisse der Diffusionsexperimente konnten die Einflüsse von Temperatur und Salzlösung auf die Porengröße teilweise bestätigen. Im Gegensatz zur Permeabilitätsmessung wird bei der Diffusionsmessung kein Druck angewendet, so dass eine Verformung der Bürsten in den Poren ausgeschlossen werden kann. Die Experimente bestätigen, dass die Poren sich in Wasser bei Temperaturerhöhung deutlich öffnen. In KCl 1000 mmol/L öffnen sie sich ebenfalls aufgrund des Aussalzeffekts. Bei 40 °C ist sowohl der Aussalz- als auch der Temperatureffekt aktiv, weshalb es zu einer stärkeren Öffnung der Poren kommt. Unerwartet ist jedoch, dass den Diffusionsexperimenten zufolge die Poren sich in Gegenwart von KClO_4 öffnen, so dass größere Ionen die Membran passieren können. Widersprüchlich dazu sind die TOC-Ergebnisse, mit denen die Geschwindigkeit der Diffusion durch die Membran abgeschätzt werden kann. Diese verlangsamt sich in KClO_4 -Lösung, was auf eine Verkleinerung der Poren hindeutet. Um dies zu klären, wurden zusätzliche Ultrafiltrationsexperimente mit Dextranen bei einer unbehandelten PES Membran durchgeführt, welche in Tabelle 9.1 (Anhang) zusammengefasst sind. Aus diesen zeigt sich, dass der Rückhalt für die gleiche Membran im Vergleich zu Wasser in KClO_4 deutlich reduziert ist. Da eine Änderung der Porengröße auszuschließen ist, ist davon auszugehen, dass die hydrodynamische Größe des Dextrans sich durch die Zugabe von KClO_4 verringert.

Während der Diffusion lagen somit verkleinerte Dextranmoleküle vor, die jedoch während der GPC Messung ihre ursprüngliche Größe erreichten, da das KClO_4 dafür aus der Lösung entfernt worden ist. Ein derartiger Effekt konnte nur in KClO_4 nicht jedoch in KCl beobachtet werden, weshalb möglich ist, dass die Verkleinerung von Dextran mit der chaotropen Wirkung verknüpft ist.

Aus den MWCO bei verschiedenen Lösungen konnte der entsprechende hydrodynamische Porendurchmesser der PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran abgeschätzt werden. Aufgrund der zusätzlichen Effekte von KClO_4 werden nur die Werte für Wasser und KCl in Tabelle 5.1 dargestellt. Für einen Vergleich werden auch die aus den Permeabilitätswerten errechneten Porendurchmesser gezeigt. Obwohl sich große Unterschiede der hydrodynamischen Schichtdicken zwischen den beiden Methoden ergeben, ist ein einheitlicher Trend zu sehen. In Wasser bei 25 °C ist die kleinste Porengröße zu beobachten. In KCl 1000 mmol/L öffnen sich die Poren leicht. Bei einer Temperaturerhöhung öffnen sich die Poren deutlich. In KCl etwas weniger als in Wasser, da in KCl der Ioneneffekt dem Temperatureffekt leicht entgegen wirkt. Grundsätzlich ergeben sich aus den Diffusionsexperimenten erheblich kleinere Porendurchmesser, was wohl auf die unterschiedlichen Bedingungen zurückzuführen ist. Bei der Permeabilitätsmessung wird Druck angewendet, so dass es sich um ein konvektives System handelt. Dabei können die kleinen Wassermoleküle nicht nur durch den freien Raum in der Mitte der Pore, sondern auch zwischen den gepfropften Ketten hindurchgedrückt werden. Da so wesentlich mehr Wasser durch die Poren permeieren kann, wird ein viel größerer Wert für die Porengröße berechnet als er tatsächlich ist. Zudem ist die Pfpfrodichte womöglich doch nicht so hoch wie angenommen, weshalb aufgrund von fehlenden Wechselwirkungen kein Bürstenregime ausgeprägt ist. Des Weiteren könnten die Polymerbürsten durch die wirkenden Schergeschwindigkeiten von etwa $7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ verformt werden, indem sie stärker zur Porenwand gepresst werden, wodurch die Pore sich weiter öffnet [132]. Bei der Diffusion wird kein äußerlicher Druck angewendet. Es herrscht lediglich ein osmotischer Druck aufgrund der Konzentrationsunterschiede. Daher ist zu vermuten, dass im Vergleich zu Wassermolekülen die größeren Dextrane nicht zwischen den Bürsten hindurch diffundieren können, sondern tatsächlich nur durch den Hohlraum der sich in der Mitte der Pore ergibt. Bei den Porendurchmessern, welche sich aus den Diffusionsexperimenten ergeben, muss jedoch beachtet werden, dass mit dem

MWCO, der einer molekularen Ausschlussgrenze von 90 % entspricht, gerechnet wurde. Somit ergeben sich in der Realität etwas höhere Werte für die Porengrößen. Dennoch ist zu vermuten, dass die Ergebnisse aus den Diffusionsmessungen einen quantitativ realistischeren Überblick über die Porengrößen bieten als die aus den Permeabilitätsmessungen. Trotz der quantitativen Abweichung der experimentellen Ergebnisse ist deutlich geworden, dass die Membran sowohl auf Ionen-, als auch Temperaturänderung mit einer Veränderung der Porengröße reagiert. Die Art und Konzentration der Ionen spielt bei der Öffnung der Poren einen wesentlichen Unterschied.

Tabelle 5.1: Vergleich der berechneten Porengrößen aus der hydraulischen Permeabilität und der Dextran Diffusion in Abhängigkeit verschiedener Lösungen und Temperaturen

	Porengröße [nm] aus	
	Hydraulische Permeabilität	Dextran Diffusion
Wasser 25 °C	63	8
KCl 25°C	71	11
Wasser 40°C	80	25
KCl 40°C	73	14

5.2.2.2 Einfluss der Schichtdicke

Anhand von Permeabilitäts- und Diffusionsexperimenten sollte der Einfluss der Schichtdicke von PNIPAAm auf einer PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran untersucht werden. Es wurde PSPE mit einem DG von etwa $0,12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ gepfropft, da sich zuvor gezeigt hatte, dass ein hoher Funktionalisierungsgrad zu einer Verstopfung der Poren führt. Dementsprechend mussten stärkere Drücke für die Permeabilitätsmessungen angewendet werden, so dass sich kein linearer Permeabilitätsanstieg mit zunehmendem Druck ergab (vgl. Abb. 9.4 im Anhang). Um jegliche Verfälschung der Messwerte möglichst zu verhindern, wurden kleine Funktionalisierungsgrade für den ersten Block gewählt. Bei den Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass mit zunehmendem PNIPAAm Anteil die Reduktion der Schichtdicke bei hohen Temperaturen stärker abnimmt, während die Ionen-Responsivität verloren geht. Bis zu einem PNIPAAm DG von $0,36 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ konnte in den Salzlösungen KCl und KClO_4 auch bei 40 °C eine Schichtdickenzunahme

beobachtet werden, die auf den Anti-Polyelektrolyteffekt zurückzuführen ist. Bei höherem DG von PNIPAAm überkompensiert der Temperatureffekt von PNIPAAm den Ioneneffekt von PSPE, was zu einer Reduzierung der Schichtdicke führt. Bei einem PNIPAAm DG von $1.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ überkompensiert sogar der Aussalzeffekt von PNIPAAm den Ioneneffekt, so dass die Schichtdicke auch in KCl 1000 mmol/L sinkt. Hier ist eine maximale Reduktion der Schichtdicke zu beobachten, da sowohl der Aussalzeffekt als auch der Temperatureffekt aktiv sind. Lediglich in KClO_4 bei 25°C ist eine Zunahme der Schichtdicke in allen Fällen zu sehen. Da KClO_4 keinen Einfluss auf PNIPAAm hat und zu einer Schichtdickenerhöhung von PSPE führt, ist davon auszugehen gewesen, dass die Schichtdicke auch bei hohen Funktionalisierungsgraden von PNIPAAm zunimmt. Allerdings ist es überraschend, dass die Schichtdicke bei höheren Funktionalisierungsgraden von PNIPAAm stärker zunimmt.

Obwohl die Ionen-Responsivität tendenziell mit der Zunahme des PNIPAAm Anteils abnimmt, können insgesamt auch PET-g-PSPE-g-PNIPAAm Membranen hergestellt werden, die sowohl auf Ionen als auch auf Temperatur reagieren. Als besonders Ionen- und Temperatur-responsiv hat sich die Membran mit einem PNIPAAm DG von $0,46 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ erwiesen, was einem PSPE zu PNIPAAm Verhältnis von 1:3 entspricht. Auch die Diffusionsexperimente bestätigten eine Ionen- und Temperatur-Responsivität der PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membranen. Trotz der unterschiedlichen PSPE zu PNIPAAm Anteile verhielten sich alle Membranen so wie die, welche in Abschnitt 5.2.2.1 beschrieben wurde (vgl. Tabelle 9.5 im Anhang). Bei dem Vergleich der Siebkurven der Membranen mit einem konstanten PSPE DG von $0,12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bzw. $0,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und variierenden PNIPAAm Anteilen von $0,26 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $0,54 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und $0,89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ wird deutlich, dass der Rückhalt der Membranen sich mit kleinerem PNIPAAm DG zu größeren molaren Massen verschiebt. Da die Poren durch zunehmende Pfropfung immer kleiner werden, entspricht dies den Erwartungen und lässt vermuten, dass die Blöcke mit engen Molmassenverteilungen gepfropft werden konnten. Unabhängig vom DG von PNIPAAm ist in allen Fällen eine starke Temperatur-Responsivität zu sehen. Bei den kleineren DGs ist sie sogar so stark, dass keine Dextrane mehr zurückgehalten werden. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Verhältnisse der gepfropften Monomere zwar einen Einfluss auf das Verhalten der modifizierten Membran haben, doch auch bei hohen PNIPAAm Anteilen die Ionen-Responsivität nicht vollständig verloren geht.

5.2.3 Synthese von cogeopfropften Strukturen

Zunächst wird auf die erzeugte cogeopfropfte Struktur aus der Membran mit ausschließlich immobilisierten Bromalkylgruppen eingegangen. Dabei wurde zunächst PSPE gepfropft, wobei davon ausgegangen wurde, dass nur ein geringer Teil der Initiatorgruppen dafür verwendet worden ist. In der Literatur wird häufig von einer Initiierungseffizienz von etwa 10 % gesprochen [92]. Dies bedeutet, dass die übrigen 90 % des immobilisierten Initiators weiterhin in einer weiteren ATRP zur Pfropfung eines anderen Polymers benutzt werden können. Da im zweiten Schritt PNIPAAm mit CuBr als Katalysator gepfropft wurde, ist davon auszugehen, dass hauptsächlich vom Initiator an der Oberfläche aus gepfropft wird und es nicht zur Bildung von Blockpolymeren kommt. Insgesamt ist der Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm, welches als zweites gepfropft wurde mit $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ nach zwei Stunden recht gering. Zum Vergleich betrug der Funktionalisierungsgrad auf einer reinen Membran bereits nach einer Stunde etwa $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (vgl. Abschnitt 4.5.3). Da PNIPAAm in DMF gepfropft wurde, wäre eine mögliche Erklärung für diesen geringen Funktionalisierungsgrad die Tatsache, dass die PSPE-Ketten kollabierten, so dass die Initiatorstellen schwerer zugänglich waren. Allerdings spricht die Tatsache, dass der Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm unabhängig vom Funktionalisierungsgrad von PSPE war dagegen. Denn in diesem Fall würden längere PSPE Bürsten zu einem stärkeren Kollabieren und Verknäulen der Ketten führen, so dass mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad von PSPE der DG des PNIPAAm abnehmen müsste. Eine wahrscheinlichere Erklärung ist, dass aus sterischen Gründen die übrigen Initiatorstellen nicht besetzt werden konnten. Schätzungen zufolge beträgt die Initiatordichte etwa 1 nm^{-2} . Dementsprechend müsste bei einer Initiierungseffizienz von 10 % zwischen zwei gepfropften PSPE Bürsten ein Abstand von etwa 3,2 nm liegen. Ein NIPAAm Molekül ist jedoch deutlich kleiner als 1 nm und müsste somit genügend Platz zwischen den PSPE Bürsten finden. Allerdings liegen die PSPE-Ketten wahrscheinlich nicht in einem klaren Bürsten Regime vor, so dass es zu Wechselwirkungen unter den PSPE-Ketten kommen kann, welche das Eindringen von NIPAAm Molekülen behindern.

Im Falle von co-immobilisierten Chloralkyl- und Bromalkylgruppen können die PSPE Gruppen weniger Initiatorstellen besetzen, da sie nur von Bromalkylgruppen aus gepfropft werden können. Für eine effiziente Pfropfung von PSPE von

Bromalkylgruppen und PNIPAAm von Chloralkylgruppen sollte eine ausreichende Menge Brom und Chlor an der Membranoberfläche immobilisiert sein. Mittels XPS konnten Siliziumwafer, auf denen zuvor Brominitiator immobilisiert worden war und welche anschließend chloriert wurden, untersucht werden. Es war deutlich, dass in allen Fällen, also bei Raumtemperatur nach 2 und 24 Stunden und nach 2 Stunden bei 50 °C Brom durch Chlor teilweise substituiert wurde. Auffällig ist, dass nach 2 Stunden Chlorierung bei RT sowohl die höchste Brom- als auch Chlorkonzentration erreicht wird. Nach einer längeren Behandlung oder höherer Reaktionstemperatur gehen sowohl Chlor- als auch Bromgruppen verloren. Möglicherweise wird unter den sauren Bedingungen während der Reaktion die Estergruppe des immobilisierten Initiators gespalten, so dass weder Brom noch Chlor an der Oberfläche gebunden sind, wie in Abbildung 5.10 dargestellt.

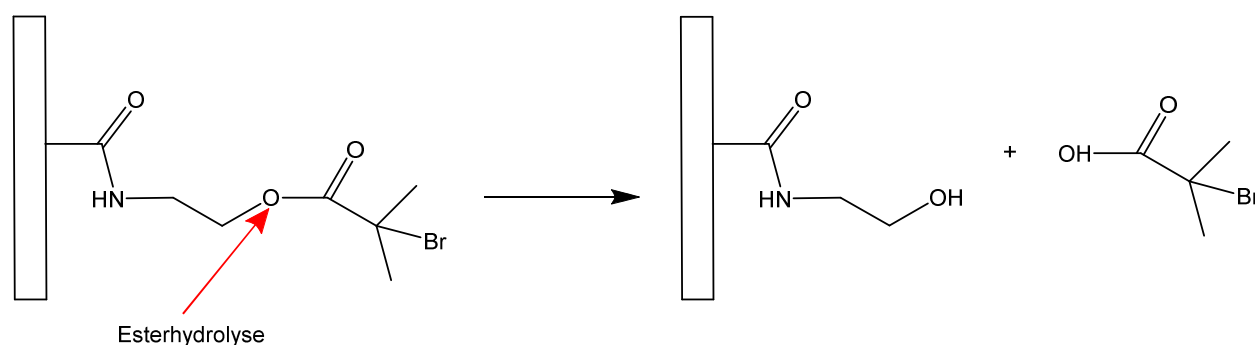


Abbildung 5.10: Esterspaltung der immobilisierten Initiatorgruppe als mögliche Nebenreaktion der Chlorierung mittels Thionylchlorid

Da nach 2 Stunden bei RT die höchsten Werte für immobilisiertes Brom und Chlor auf der Oberfläche erreicht worden sind, wurden diese Reaktionsbedingungen für die Chlorierung von PET-Membranen verwendet. Allerdings muss beachtet werden, dass mittels XPS nur relative Konzentrationen und keine absoluten bestimmt werden konnten. Bei der Pfropfung der Membran mit PSPE, die auf diese Weise vorbereitet wurde, zeigte sich, dass der Funktionalisierungsgrad dieser Membran deutlich kleiner ist als der einer Membran, welche nicht chloriert wurde und somit nur Bromalkylgruppen enthält. Dies kann auf die deutlich geringere Bromkonzentration an der Oberfläche zurückzuführen sein. Die Pfropfung von PNIPAAm mit CuCl als Katalysator war ebenfalls sehr erfolgreich. Der Funktionalisierungsgrad ist zwar kleiner als auf einer Membran, welche nur mit Brominitiator immobilisiert ist, aber deutlich größer als der von PSPE. Zum Einen kann dies daran liegen, dass sich an der Oberfläche mehr Chlor als Brom befand, welches ausschließlich PNIPAAm als

Initiator dienen kann. Zudem kann PNIPAAm mit CuCl als Katalysator neben den Chlorgruppen auch übriggebliebene Bromgruppen als Initiator nutzen. Zum Anderen muss beachtet werden, dass PNIPAAm nicht nur an der Membranoberfläche gepfropft werden konnte, sondern auch als zweiter Block auf den PSPE Ketten. Diese enthalten weiterhin Brom als Endgruppe, so dass eine erneute Initiierung möglich ist. Um die Bildung von Diblockpolymeren komplett zu verhindern, müssten die Bromgruppen auf den PSPE Ketten vor der Pfropfung mit PNIPAAm abgetrennt werden. Eine Möglichkeit dies zu verwirklichen, wäre durch Zugabe von Radikalfängern beim Beenden der ATRP mit SPE. Dies würde dazu führen, dass die Radikale von den Radikalfängern abgefangen würden und Brom als Endgruppe ersetzen würden.

5.2.3 Responsivität der cogeopfropften Strukturen

Bei den PSPE-mix-PNIPAAm Membranen, welche aus einer mit Brom immobilisierten Membran gepfropft wurden, war der Funktionalisierungsgrad von PSPE in allen Fällen bedeutend größer als der von PNIPAAm. Dieses Pfropfungsverhältnis scheint sich auch in der Sensivität dieser Membranen deutlich widerzuspiegeln. Zunächst ist zu sagen, dass die Permeabilität mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad deutlich abnimmt, was auf eine zunehmende Füllung der Poren mit den Polymerketten zurückzuführen ist. Die geringen Permeabilitätswerte führen allerdings zu höheren Messfehlern, da der zu messende absolute Fluss sehr gering ist. Zudem müssen höhere transmembrane Drücke angewendet werden, um überhaupt einen ausreichend hohen Fluss zu erhalten. Durch die dabei erhaltene hohe Schergeschwindigkeit kann es jedoch zu Deformationen der Polymerbürsten kommen, was zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt [132]. Daher wurde für weitere Messungen mit verschiedenen Salzlösungen eine Membran mit recht geringem Funktionalisierungsgrad verwendet. Bei der aus Brom cogeopfropften Membran ist in allen Fällen zu erkennen, dass die Permeabilität nach der Pfropfung mit PNIPAAm nahezu unverändert ist. Die Werte der Membran, die nur mit PSPE gepfropft ist, entsprechen denen der Membran, die mit PSPE und PNIPAAm gepfropft ist. Auch die Temperatur-Responsivität entspricht ausschließlich der von PSPE-Polymeren. Aufgrund der vorhandenen UCST expandieren die PSPE Ketten bei höheren Temperaturen, was zu einer Verringerung der Permeabilität führt. Diese

beiden Tatsachen lassen vermuten, dass nur PSPE auf der Oberfläche gepfropft ist, was jedoch durch die Messung der Funktionalisierungsgrade widerlegt worden ist. Diese haben gezeigt, dass ein geringer Anteil PNIPAAm auf der Membran aufgepfropft ist. Daher ist zu vermuten, dass die PNIPAAm-Ketten zwischen den PSPE Ketten sitzen, wobei diese kürzer sind als die PSPE Ketten. Die Tatsache, dass sogar das Kollabieren der PNIPAAm Bürsten bei Erhöhung der Temperatur nicht zu einer höheren Permeabilität führt, könnte dafür sprechen, dass die PNIPAAm Bürsten sogar im expandierten Zustand nicht über die kollabierten Bürsten von PSPE hinausragen, wie in Abbildung 5.11 gezeigt ist.

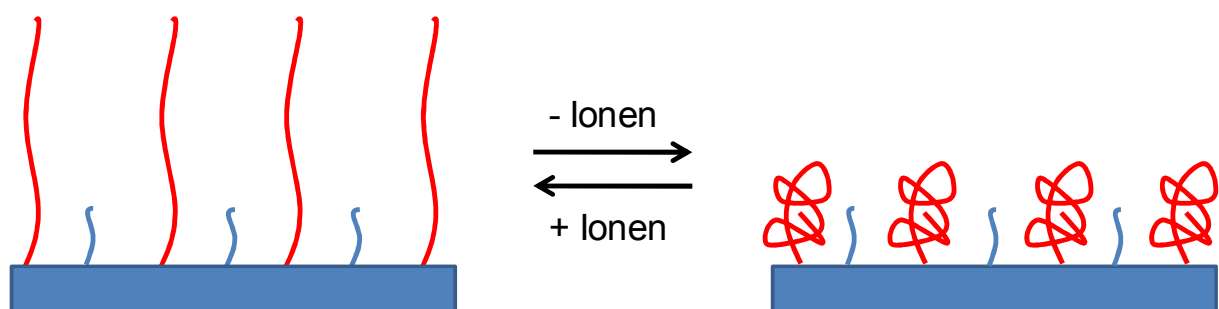


Abbildung 5.11: Cogefropfte Struktur wobei die Bürsten eines Polymertyps deutlich kürzer sind als die des anderen

Auch bei der Überprüfung der Ionen-Responsivität scheint nur der PSPE-Anteil Einfluss auf das Verhalten der Membran zu nehmen. Die PSPE-mix-PNIPAAm Membran zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie die Membran, die nur mit PSPE gepfropft ist. Es ist zu erkennen, dass die Polymerschicht in den Poren bei Temperaturerhöhung aufgrund der UCST des PSPE leicht expandiert. Zudem vergrößert sich die Schichtdicke mit zunehmender Ionenkonzentration, wobei KClO_4 zu einem größeren Anstieg führt als KCl . Die typischen Eigenschaften von PNIPAAm, wie das Kollabieren der Polymerketten bei hohen Temperaturen oder hoher Salzkonzentration lassen sich hier nicht erkennen. Somit bestätigt auch die Überprüfung der Ionen-Sensitivität die Hypothese, dass die PNIPAAm Ketten sich zwischen den PSPE Ketten befinden und zu kurz sind um Einfluss auf das Verhalten der Membran zu nehmen.

Die cogefropfte Membran, die aus immobilisiertem Chlor- und Brominitiatorgruppen gepfropft worden ist, zeigt eine starke Temperatur-Responsivität aber auch eine leichte Ionen-Responsivität. Bei Temperaturerhöhung von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt die Permeabilität stark an, was von den PNIPAAm Ketten, die aufgrund der überschrittenen LCST kollabieren, verursacht wird. Auch in KCl bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt die

Permeabilität, da die hohe Salzkonzentration zum Aussalzen der PNIPAAm-Ketten führt. In KClO_4 bei 20 °C sinkt die Permeabilität leicht, was nur durch die PSPE-Ketten verursacht werden kann. Somit haben beide Polymerblöcke einen Einfluss auf das Verhalten der Membran. Allerdings scheint PNIPAAm einen stärkeren Einfluss zu haben, da es in einer größeren Menge auf der Membran gepfropft ist. Dies ist zum einen daran zu erkennen, dass die Permeabilitätsänderungen, die vom PNIPAAm Block verursacht worden sind deutlich größer sind als die, die von PSPE Block verursacht worden sind. Zum anderen überwiegt der Effekt von PNIPAAm wenn beide Stimuli vorhanden sind. So müsste der PSPE Block in Anwesenheit von KClO_4 und bei einer Temperatur von 40 °C expandieren, während der PNIPAAm Block kollabieren müsste. In diesem Fall überwiegt der PNIPAAm Effekt und die Polymerschichtdicke sinkt, was in einer höheren Permeabilität resultiert. Zum einen kann für dieses Verhalten eine ähnliche Struktur, wie sie in Abbildung 5.11 dargestellt ist, verantwortlich sein. Wobei sie nicht so deutlich ausgeprägt ist, wie im Falle der Membran, die ausgehend von immobilisierten Brominitiatorgruppen gepfropft ist. Es ist aber auch möglich, dass wie in Abschnitt 4.5.2 beschrieben, zusätzlich zur cogefropften Struktur eine Diblockstruktur entstanden ist, die die Effekte, welche von PNIPAAm ausgehen, verstärkt. Insgesamt scheint die Synthese einer cogefropften Struktur, ausgehend von Chloralkyl- und Bromalkylgruppen zu einer ausgeprägteren cogefropften Struktur zu führen, als die Synthese ausgehend nur von immobilisierten Bromalkylgruppen. Bei der cogefropften Struktur aus Chloralkyl- und Bromalkylgruppen wurde eine Responsivität auf Temperatur und Ionen erreicht, während bei der Struktur, ausgehend von Bromalkylgruppen, die Sensitivität nur von PSPE bestimmt worden ist.

5.3 Mittels Plasma induzierter Polymerisation modifizierte PET400-Membranen

Die PIGP Methode ist generell eine gute Methode zur Pfropfung von statistischen Copolymeren auf Membranen. Es war jedoch nicht möglich direkt Zwitterionen auf die Oberfläche der Membran aufzubringen, weshalb eine Zwischenreaktion gewählt wurde. Wie schon bekannt, konnten Polyelektrolyte gepfropft werden, welche anschließend mittels Betainisierung zum Zwitterion umgewandelt wurden. Die Tatsache, dass bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C keine Modifizierung beobachtet werden konnte, sondern erst bei 80 °C, ist wohl darauf zurückzuführen,

dass für die Spaltung der an der Oberfläche entstandenen Peroxidgruppen eine höhere Temperatur notwendig ist. Jedoch ist die Spaltung der Peroxide die Voraussetzung für eine Polymerisation, da durch sie Starterradikale erzeugt werden. Zwar war es möglich PDMAEA als Copolymer mit PNIPAAm auf die Membran zu pfropfen, allerdings wird deutlich, dass ein höherer Anteil DMAEA die Polymerisation stört. Mit zunehmendem Anteil DMAEA nimmt der Funktionalisierungsgrad der Membranen ab. Bis zu einem maximalen Anteil von 50 % DMAEA in der Monomerlösung konnte eine Pfropfung erreicht werden. Bei höheren Anteilen von DMAEA konnte keine Gewichtszunahme nach der Pfropfung mehr nachgewiesen werden, was zeigt, dass DMAEA mittels PIGP generell nicht gut polymerisierbar ist. Bei der Pfropfung muss beachtet werden, dass obwohl DMAEA in der Monomerlösung vorhanden ist, es möglich ist, dass nicht das Copolymer, sondern reines PNIPAAm gepfropft wird. Generell ist es möglich, dass PNIPAAm bevorzugt polymerisiert wird und daher ausschließlich auf der Membran aufgebracht ist. Um dies auszuschließen wurden die gepfropften Membranen auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Mittels FT-IR-Spektrum konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass sich PDMAEA an der Oberfläche befindet. Der eindeutige Peak bei 1720 cm^{-1} deutet auf Estergruppen hin, welche in PDMAEA aber nicht in PNIPAAm enthalten sind. Um sicherzustellen, dass dieser Peak tatsächlich von PDMAEA stammt, wurde auch das Spektrum der Basismembran und einer mit PNIPAAm gepfropften aufgenommen. Wie erwartet finden sich dabei viele für PE und PNIPAAm typische Peaks wieder, jedoch nicht der, der auf PDMAEA hindeutet. Für die Aufnahme der FT-IR Spektren wurden PE-Membranen verwendet, da sie nicht so viele Peaks wie PET-Membranen aufweisen, so dass es zu keiner Überlagerung von Peaks des Basismaterials und der Beschichtung kommt. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass PET und PE in gleicher Weise beschichtet werden und sich daher ebenfalls PDMAEA an der Oberfläche der PET-Membranen befindet. Als weiterer Nachweis für PDMAEA auf der Oberfläche wurde die Permeabilität im neutralen und sauren Milieu getestet. Aus der Literatur ist bekannt, dass PDMAEA Ketten im sauren Bereich expandieren, was zu einer Erhöhung der Schichtdicke bei gepfropften Ketten führt [133, 134]. Das Strecken der Ketten kann darauf zurückgeführt werden, dass im sauren Milieu die PDMAEA Ketten eine positive Ladung erhalten, was zur Abstoßung der Ketten untereinander führt. Für eine mit PDMAEA gepfropfte Membran bedeutet dies, dass die Permeabilität im sauren Milieu abnimmt, da die wachsende Schichtdicke zu

einem Verschließen der Poren führt. Im Falle der PET-g-PNIPAAm-co-PDMAEA Membranen konnte dieses Phänomen gut beobachtet werden, so dass aufgrund der Permeabilitätsmessung ebenfalls von copolymerisiertem PDMAEA ausgegangen werden kann. Allerdings kann weder aus den IR-Spektren, noch aus den Permeabilitätsmessungen auf den Anteil des copolymerisierten PDMAEA geschlossen werden.

Nach der Betainisierung der PET-g-PNIPAAm-co-PDMAEA Membranen wurde mittels Permeabilitätsmessungen überprüft, ob PDMAEA tatsächlich zum Zwitterion umgewandelt worden ist. Die getesteten Membranen zeigten keine gesunkene Permeabilität, was auf eine erfolgreiche Betainisierung schließen lässt, da das entsprechende Polyzwitterion PSPE* nicht mit einem Strecken der Ketten auf niedrige pH-Werte reagiert. In KClO_4 100 mmol/L und KCl 1000 mmol/L strecken sich die PNIPAAm-co-PDMAEA Ketten, was aus der gesunkenen Permeabilität geschlossen werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die positiven Ladungen der PDMAEA-Ketten von den Ionen abgeschirmt werden, so dass es zu keiner Abstoßung der Ketten untereinander kommt [135, 136]. Unerwartet ist, dass die Permeabilität der PET-g-PNIPAAm-co-PSPE Membranen [50]:[50] und [60]:[40] sich ebenfalls erhöht. Zu erwarten wäre, dass die Polymerketten expandieren, da die Abschirmung der Ionen intramolekulare Anziehung innerhalb der Ketten verhindert. Mit sinkender KClO_4 Konzentration nimmt dieser Effekt ab, da vermutlich die Ladungen der Ketten immer schwächer abgeschirmt werden. Somit ist zu vermuten, dass die Betainisierung nicht zu einer vollständigen Umwandlung von PDMAEA zum Zwitterion geführt hat. Eine andere Möglichkeit wäre, dass lange Ketten hauptsächlich auf der Membranoberfläche und nicht in den Poren gepfropft sind. Dadurch würde durch das Kollabieren der Ketten eine Schicht entstehen, die die Poren verstopft und den Fluss durch die Membran stört, wie in Abbildung 5.12 dargestellt [58, 114]. Da die Polymerisation mittels PIGP recht unkontrolliert abläuft, wäre es möglich, dass auf der PET-g-PNIPAAm-co-PSPE* Membran [50]:[50] lange Bürsten auch an der Oberfläche angebracht sind, während sie sich bei der PET-g-PNIPAAm-co-PSPE* Membran hauptsächlich in den Poren befinden. Allen Membranen ist gemeinsam, dass die Permeabilität bei Temperaturerhöhung steigt, was auf das Kollabieren der PNIPAAm Anteile zurückgeführt werden kann. Dies würde eher gegen die Hypothese sprechen, dass die Ketten an der Oberfläche angebracht sind, so dass das Kollabieren zu einer Verstopfung der Poren führt.

Auffällig ist jedoch auch hier, dass die Permeabilität stärker in KClO_4 steigt, was somit möglicherweise auf eine nicht vollständige Betainisierung des PDMAEA zurückgeführt werden kann.

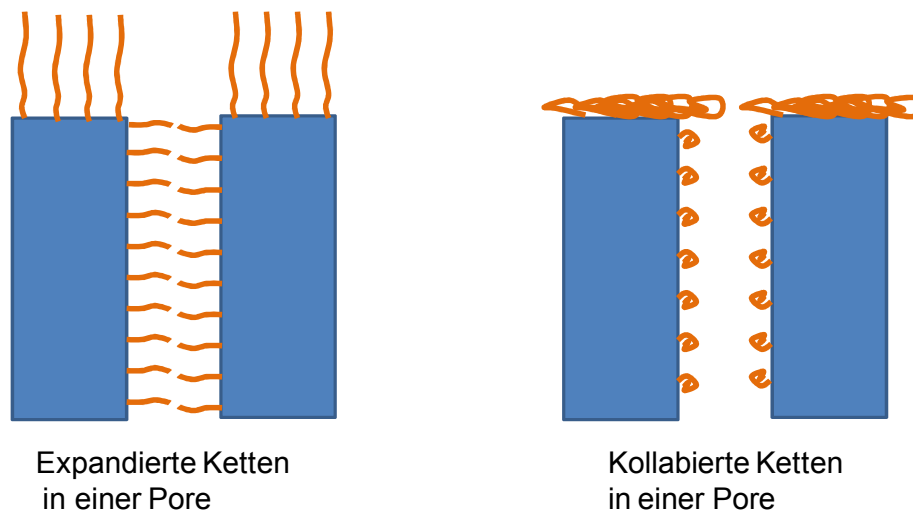


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung einer Pore mit gefropften Ketten auf der Membranoberfläche und den Porenwänden: Beim Kollabieren der Ketten entsteht durch die langen Ketten eine Schicht, die die Pore teilweise bedeckt

5.4 Einfluss der Struktur und Architektur auf die Responsivität von Membranen

In dieser Arbeit wurden Ionen- und Temperatur-responsive Membranen untersucht, deren Modifikation hauptsächlich auf drei unterschiedlichen Struktur- und Architekturtypen basiert. Zum einen wurden Membranen mit vernetzten Copolymeren modifiziert, die eine statistische Verteilung der Monomere aufweisen. Zum anderen wurden Membranen mittels gefropften Copolymerketten modifiziert, die eine Blockstruktur aufweisen. Als Zwischenstruktur zwischen diesen beiden Strukturtypen wurde eine Membran mit einem nicht vernetzten aber statistisch verteiltem Polymer gefropft. Diese Strukturtypen werden in Abbildung 5.13 schematisch veranschaulicht.

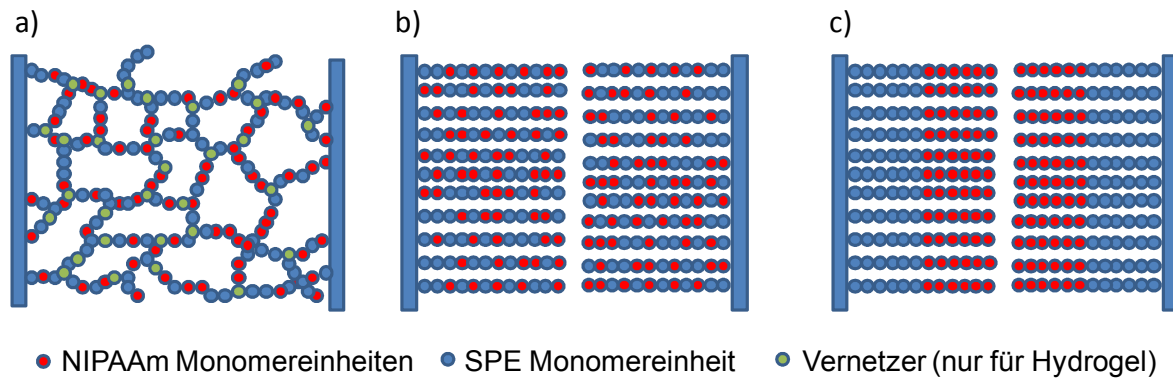


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung verschiedener Polymerstrukturen in einer Membranpore: a) Hydrogelnetzwerk mit statistischer Verteilung der Monomere, b) Gefropfte Polymerketten mit statistischer Verteilung c), Gefropfte Polymerketten mit Blockstruktur

Zunächst sollen die poren-gefüllten Membranen genauer betrachtet werden. Diese Membranen weisen eine vernetzte und statistisch verteilte Copolymerstruktur auf. Da das Gel in den Poren an den Seitenwänden fixiert ist, kann dieses nur in einer Mikrosynärese kollabieren, so dass die Maschenweite sich vergrößert. Es konnte gut gezeigt werden, dass die Permeabilität sich erhöht, wenn das Gelnetzwerk kollabiert. Voraussetzung ist hierbei, dass das Gel sich ausschließlich in den Poren und nicht an der Oberfläche befindet. In diesem Fall erhöht sich die Permeabilität bei Temperaturerhöhung, was auf den NIPAAm-Anteil zurückzuführen ist und sinkt in Anwesenheit von Ionen, insbesondere KClO_4 , was auf den PSPE Anteil zurückzuführen ist. Dieses Verhalten kann gut mit dem von Bulkhydrogelen verglichen werden, welche bei Temperaturerhöhung entquellen und in Anwesenheit von Ionen quellen. Bei den statistischen Gelen wird die Responsivität jedoch stark vom Monomergehalt beeinflusst. Mit steigendem PNIPAAm Gehalt nimmt zwar die Temperatur-Responsivität zu, gleichzeitig nimmt jedoch die Ionen-Responsivität ab. Bei zunehmendem Gehalt von PSPE verhält es sich genau umgekehrt. Die Ionen-Responsivität nimmt zu, während die Temperatur-Responsivität abnimmt. Somit zeigt die auf diese Weise modifizierte Membran eine starke Ionen oder Temperatur-Responsivität.

Anders verhält es sich bei Membranen, die mit einem Polymer gefropft und mit dem anderen gefüllt sind, wie in Abbildung 5.14 a) schematisch skizziert. Hierbei handelt es sich nicht um ein statistisches Copolymer. Stattdessen entspricht eine derartige Struktur von interpenetrierenden Polymerketten in ein Netzwerk eher einer Blockstruktur, bei der beide Polymere nebeneinander vorliegen. Bei dieser Struktur reagieren beide Polymerblöcke unabhängig voneinander auf Ionen und Temperatur.

Demensprechend zeigen derartig modifizierte Membranen eine starke Temperatur- als auch Ionen-Responsivität, wobei die Länge der interpenetrierenden Ketten vermutlich einen Einfluss auf die Stärke der Permeabilitätsänderung hat. Allerdings ist zu beachten, dass dies nur für Membranen gilt dessen Poren, nicht jedoch die Oberfläche, modifiziert ist. Befindet sich an der Oberfläche eine Hydrogelschicht so reagiert die Membran gegenteilig auf Temperatur und Ionen. Da die Maschen der Hydrogelschicht sich beim Kollabieren verkleinern, wird die Durchlässigkeit der Membran bei hohen Temperaturen geringer und vergrößert sich in Anwesenheit von Ionen. Dabei ist auch ein kombiniertes Verhalten aus der Reaktion der Hydrogelschicht an der Oberfläche als auch beim Gel in den Poren möglich.

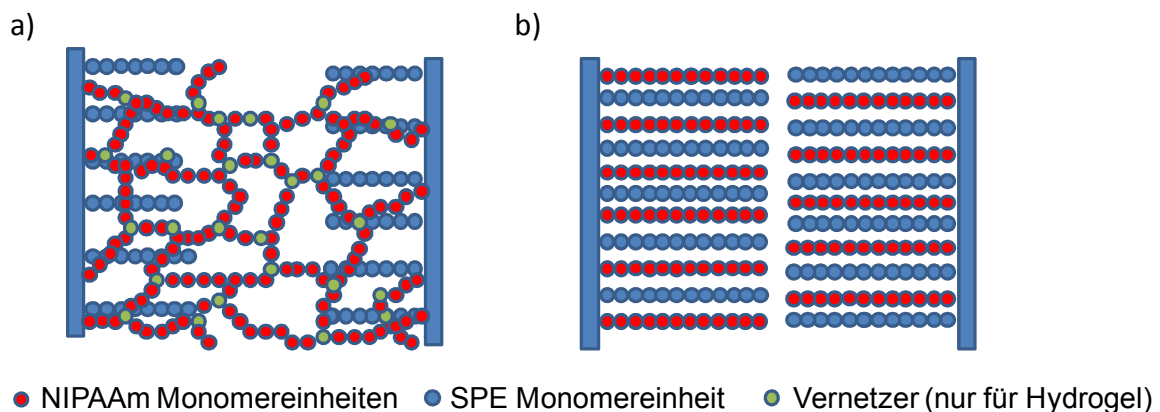


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung verschiedener Polymerstrukturen in einer Membranpore: a) Interpenetrierende Struktur mit gepfropftem PSPE-Ketten und einem PNIPAAm-Netzwerk, b) cogeopfropfte Struktur

Bei den mittels ATRP gepfropften Diblockstrukturen handelt es sich um zwei Polymerblöcke, die sich gegenseitig kaum zu beeinflussen scheinen. Es wird sowohl eine gute Ionen- als auch Temperatur-Responsivität erreicht. Auch bei den cogeopfropften Strukturen, bei denen beide Polymerblöcke direkt auf der Oberfläche gepfropft sind, wie in Abbildung 5.14 b) schematisch dargestellt, scheinen sie sich nicht zu beeinflussen. Der PNIPAAm-Block kollabiert bei hohen Temperaturen während der PSPE-Block bei Anwesenheit von Ionen expandiert. Beide Blöcke kollabieren und expandieren völlig unabhängig voneinander, so dass nur einer oder auch beide gleichzeitig kollabiert bzw. expandiert vorliegen können. Dementsprechend hat die Länge der Ketten der einzelnen Polymere einen starken Einfluss auf die Permeabilitätsänderungen. Je länger die PSPE-Ketten sind, desto stärker können sie bei Anwesenheit von Ionen expandieren und somit die Pore stärker verschließen, was zur Verringerung des Flusses durch die Membran führt.

Sind diese Ketten sehr lang so können sie die Poren selbst in kollabiertem Zustand komplett verschließen, so dass eine Expansion der Ketten keinen weiteren Einfluss auf die Permeabilität der Membran hat. Auch bei den cogeptropften Membranen, spielt die Länge der einzelnen Ketten eine wichtige Rolle. Sind die Ketten eines bestimmten Polymers deutlich kürzer als die des anderen Polymers, so spielt die Tatsache ob sie expandiert oder kollabiert vorliegen keine Rolle mehr. In diesem Fall sind sie auch inexpandiertem Zustand kürzer als die kollabierten Ketten des anderen Polymers und haben keinen Einfluss auf den Fluss durch die Membran. Daher ist es bei cogeptropften Membranen sinnvoll beide Polymerketten mit einer ähnlichen Länge zu pfropfen, so dass sowohl Ionen- als auch Temperatur-Responsivität erreicht werden kann. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass neben der Kettenlänge auch die Pfropfdichte einen wichtigen Einfluss auf die Responsivität hat. Kleinere Pfropfdichte führen tendenziell zu höheren Schalteffekten, da die Ketten mehr Platz zur Verfügung haben und dementsprechend stärker kollabieren können. Des Weiteren ist bekannt, dass insbesondere im Bereich der Ultrafiltrationsmembranen eine Pfropfung der äußeren Oberfläche zu einer Reduktion der Permeabilität bei kollabierten Ketten führen kann. Die kollabierten Polymerbürsten bilden eine Schicht auf der Oberfläche, so dass die Poren durch diese zugesetzt werden. Daher ist auf eine gute Kontrolle der Polymerisation zu achten, um Polymerketten mit einer definierten Länge und geringen Polydispersität zu pfropfen. Ein Beispiel dafür könnten die Membranen sein, die mittels PIGP gepfropft worden sind. Da hierbei keine starke Kontrolle über die Polymerisation erreicht wird, ist es möglich dass die Bürsten auf der äußeren Oberfläche gepfropft sind, weshalb sich der Fluss in Anwesenheit von Ionen vergrößert, obwohl eine Verringerung zu erwarten wäre. Zudem ist davon auszugehen, dass die Polydispersität hoch ist, weshalb starke Schalteffekte erreicht werden. Hier vergrößert sich die Permeabilität von 25 °C auf 40 °C um mehr als das 25-fache während sie sich bei Pfropfpolymeren mittels ATRP um lediglich ein viertel und bei vernetzten Polymeren um maximal das 4-fache vergrößert. Zudem zeigen die Membranen mit statistisch gepfropften Polymerketten bei den zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen ([PNIPAAm]/[PSPE]= [50:50] bzw. [60:40]) stark unterschiedliche Responsivitäten auf Temperatur und Ionen auf, was ebenfalls auf die wenig kontrollierte Polymerisation zurückzuführen ist. Wie bereits zuvor erwähnt, wird die Responsivität bei statistischen Polymeren von den Monomeranteilen

beeinflusst, während sie auf Blockpolymeren nicht so einen starken Einfluss haben. Daher nimmt mit zunehmender Ionen-Responsivität die Temperatur-Responsivität ab und umgekehrt. Da sich die Responsivitäten, der mittels PIGP modifizierten Membranen, sehr stark voneinander unterscheiden, kann bei den statistischen Blockpolymeren keine Aussage darüber getroffen werden.

6. Experimenteller Teil

6.1. Synthese der gepropften Membranen

6.1.1 Vorfunktionalisierung

Zunächst wurden die Polyethylenterephthalat (PET) Kernspurmembranen mit einem nominalen Porendurchmesser von $0,08\ \mu\text{m}$ und einer Dicke von $8\ \mu\text{m}$ (RoTrac® Kapillarporenmembran, DIN-A4 Bögen, hydrophil, Oxyphen AG, Wetzikon, Schweiz) in etwa $10 \times 15\ \text{cm}$ große Rechtecke geschnitten. Die Porendichte laut Herstellerangabe beträgt $1200 \times 10^6\ \text{cm}^{-2}$, was einer Porosität von etwa 10 % entspricht. Die gemessene BET-Oberfläche beträgt $6,5\ \text{m}^2/\text{g}$. Die zugeschnittenen PET-Membranen wurden für etwa eine Stunde auf dem Horizontalschüttler in Methanol gewaschen, um sie von eventuellen Rückständen aus dem Herstellungsprozess zu reinigen. Während des gesamten Funktionalisierungsprozesses und auch danach wurden sie mit Nitrilhandschuhen und Flachkunststoffpinzetten gehandhabt, um sie vor Beschädigungen und Verunreinigungen zu schützen. Nach der Reinigung wurden sie für eine Stunde bei $50\ ^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet. Durch diese Vorfunktionalisierung wurde die Hydroxylgruppendifichte erhöht, was in weiteren Verlauf zu einer höheren Dichte des immobilisierten Initiators führt.

6.1.2 Oxidative Hydrolyse

Die zuvor gewaschenen Membranstücke wurden in 150 mL einer wässrigen Lösung aus 7,7 g Kaliumpermanganat und 3 mL einer 98 % Schwefelsäure gelegt und für 2,5 h auf dem Horizontalschüttler platziert. Als Reaktionsgefäß wurde dabei eine Petrischale mit einem Durchmesser von etwa 18 cm verwendet, die mit einem Glasdeckel abgedeckt wurde. Des Weiteren wurde darauf geachtet, dass die Membranen vollständig mit der Lösung benetzt waren. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Membranen zunächst in Reinstwasser gewaschen. Zur Ablösung des Braunsteins wurden sie anschließend jeweils einzeln zwei Minuten lang in einer verdünnten Salzsäure (55 vol% konz. Salzsäure in Reinstwasser) gewaschen. Dann erst viermal mit Reinstwasser und anschließend zwei Mal in Methanol gespült. Vor der weiteren Verwendung wurden sie bei $50\ ^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet.

6.1.3 Aktivierung und Aminierung

Zur Aktivierung der Carboxylgruppen wurden die oxidierten Membranen in 150 mL einer Lösung aus 2,3 g N-Hydroxybenzotriazol und 1170 μL N,N-Diisopropylcarbodiimid in DMF gelegt und leicht vom Horizontalschüttler bewegt. Nach 30 min wurden sie aus der Lösung entfernt und einmalig mit DMF gewaschen. Direkt im Anschluss wurden die aktivierten Membranen für 3 h in einer Ethanolamin Lösung (4510 μL) in DMF auf dem Horizontalschüttler platziert. Nach Ablauf der Zeit wurden die Membranstücke einmal in DMF und zweimal in Methanol gewaschen. Anschließend wurden sie wieder 2 h bei 50 °C getrocknet und bis zur weiteren Verwendung trocken aufbewahrt.

6.1.4 Initiatorimmobilisierung

Für die Initiatorimmobilisierung auf der Membran wurde zunächst Acetonitril frisch getrocknet. Dafür wurde Acetonitril mit ~ 50 g/L Borsäure in einem 1L-Rundkolben unter Rückfluss für 2 h erhitzt und anschließend unter Argon abdestilliert. In einem 100 mL Rundkolben wurde 50 mL des abgekühlten trockenen Acetonitrils mit 39 mg 4-Dimethylaminopyridin und 1044 μL Triethylamin versetzt. Nach Auflösen wurde sofort 618 μL α -Bromisobuttersäurebromid zur Lösung gegeben und mittels Magnetrührer kurz verrührt. Anschließend wurden die Membranen mit dieser Lösung versetzt, mit einem Glasdeckel verschlossen und mit Parafilm so abgedichtet, dass die Lösung nicht mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kommen konnte. Für 2 h wurden die Membranen in der Lösung auf einen Horizontalschüttler gestellt und es konnte beobachtet werden, dass die Lösung sich von farblos zu gelb verfärbte. Anschließend wurden die Membranen 3-mal in Acetonitril und 2-mal in Methanol gewaschen. Dann wurden sie für 2 h bei 50 °C getrocknet und bis zur Modifizierung in Plastiktütchen aufbewahrt.

Zum partiellen Austausch der Bromalkyl- durch Chloralkylgruppen wurden die mit Brominitiator funktionalisierten Si-Wafer bzw. die Membranen in ein Gemisch aus DMF (0,6 mL) und Thionylchlorid (8,1 mL) gelegt und jeweils für 2 bzw. 24 Stunden bei Raumtemperatur oder für 2 Stunden bei 50 °C umgesetzt. Anschließend wurden sie mehrfach in reinem DMF gewaschen und mittels XPS auf die Brom- bzw. Chlorkonzentration hin untersucht.

6.1.5 Reinigung von PNIPAAm

Um das Stabilisierungsreagenz Hydrochinonmonomethylether zu entfernen wurde das Monomer NIPAAm vor Benutzung stets umkristallisiert. In einem 1 L Rundhalskolben wurden 1 g pro 12 mL n-Hexan, also etwa 50 g NIPAAm in 600 mL n-Hexan, abgefüllt. Anschließend wurde dieses Gemisch auf 50 °C erhitzt, so dass NIPAAm vollständig gelöst war. Dann wurde es langsam an der Luft abgekühlt und mit ein wenig reinem NIPAAm als Kristallisationskeim auskristallisiert. Das auskristallisierte NIPAAm wurde mit Hilfe eines Büchnertrichters vom n-Hexan abfiltriert. Anschließend wurde es im Vakuum bei Raumtemperatur für mehrere Stunden getrocknet und im Kühlschrank gelagert.

6.1.6 Reinigung von Me₆Tren

Entsprechend der Literaturvorschrift wurde der Ligand Me₆Tren hergestellt und bei Raumtemperatur in Dunkelheit unter Argonatmosphäre gelagert [137]. Durch die Reaktion mit Luft zeigte die anfangs klare Flüssigkeit mit der Zeit eine gelbliche Verfärbung und wurde dann unter Vakuum (7 mbar) bei einer Badtemperatur von etwa 140 °C (Kopftemperatur 111 °C) destilliert, so dass wieder eine klare Flüssigkeit erhalten wurde.

6.1.7 Durchführung der ATRP mit NIPAAm

Die SI-ATRP mit NIPAAm wurde durchgeführt, wie in der Literatur zuvor beschrieben [3]. In einem 100 mL 3-Halskolben wurde eine 3 x 3 cm große Membran gelegt und die beiden NS 14 Hälse wurde jeweils mit einem Septum bzw. mit einem gasdichten Verschluss verschlossen. Der NS 29 Hals wurde an eine Line gesteckt, die sowohl mit einer Membranpumpe als auch mit einem Argonanschluss verbunden war und es so erlaubte, mehrere Kolben gleichzeitig im Wechsel mit Argon und Vakuum zu befüllen. Im Wechsel wurden die Reaktionsgefäße je 5-mal mit Vakuum und Argon gespült, um den darin enthaltenen Sauerstoff vollständig zu entfernen. Die Reaktionslösung wurde in einem 4-Halskolben hergestellt. Dabei wurden 11,3 g umkristallisiertes NIPAAm, 11 mg CuCl₂ und 344 µL Me₆Tren in 100 mL DMF gelöst. Diese Reaktionslösung wurde unter Rühren für 30 min mit Argon ausgegast.

Anschließend wurden 83 µg CuCl hinzugefügt und für weitere 10 min unter Argon gerührt. Das molare Verhältnis dieser Lösung entsprach $[NIPAAm]/[Me_6Tren]/[CuCl]/[CuCl_2]=[120]:[1,5]:[1]:[0,1]$. Etwa 10 mL dieser hellgrünen Lösung wurden mit einer gasdichten Injektionsspritze aufgezogen und in den Reaktionskolben gespritzt, so dass die Membran vollständig bedeckt war. Nach der gewählten Reaktionszeit wurde die Polymerisation gestoppt, indem etwa 10 mL einer Quencherlösung (500 mg Kupfer(II)bromid und 1,25 mL N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin in 100 mL DMF) zugefügt wurden. Anschließend wurde die Membran mit einer Flachkunststoffpinzette aus der Lösung gezogen und zunächst in einer Lösung aus DMF und 625 µL PMDTA gewaschen um Kupferreste zu entfernen. Danach wurden sie 3-mal in DMF und 2-mal in Methanol gewaschen. Anschließend wurden die Membranen für 2 h bei 50°C getrocknet. Für die Pfropfung aus Methanol wurden 8,48 g NIPAAm, 62 mg CuCl und 784 µl PMDTA pro 100 ml Methanol/Wasser Gemisch (7/3) verwendet. Dies entspricht einem molaren Verhältnis von $[NIPAAm]/[PMDTA]/[CuCl]=[120]:[6]:[1]$. [116]

6.1.8 Durchführung der ATRP mit SPE

Für die Pfropfung von PSPE auf der Membran wurde die Vorschrift von Yang und Ulbricht [4] verwendet und in einigen Punkten modifiziert. Abbildung 6.1 gibt einen Überblick über die einzelnen Reaktionsschritte der Vormodifizierung und der ATRP. Wie zuvor beschrieben, wurden die Membranstücke in Reaktionsgefäße unter Argonatmosphäre überführt. Für die Herstellung der Reaktionslösung wurden Bpy und CuBr₂ in einer Wasser/Methanol Lösung gelöst und für 30 min mit Argon gespült. Anschließend wurde CuBr zur Lösung hinzugefügt und solange gerührt, bis es sich vollständig gelöst hatte. In der Zwischenzeit wurde eine SPE-Lösung hergestellt und unter Eiskühlung für 30 min mit Argon gespült. Dann wurde die SPE-Lösung mittels Injektionsspritze in die Reaktionslösung überführt und für etwa 5 min gerührt. Wie zuvor beschrieben, wurden 10 mL der fertigen Reaktionslösung in das Reaktionsgefäß mit der Membran hinzugefügt. Nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch hinzufügen einer Quencherlösung gestoppt. Diese bestand aus 500 mg CuBr₂ und 1,25 mL PMDTA in Wasser/Methanol. Dann wurden die Membranen zunächst in einer Methanol/PMDTA Lösung gewaschen und anschließend mehrfach in Wasser. Zuletzt wurden sie 2-mal

mit Methanol gespült und bei 50 °C getrocknet. Es stellte sich heraus, dass eine Lösung aus 5,59 g SPE, 0,029 g, 0,018 g CuBr₂ und 0,14 g Bpy sich am besten für eine gleichmäßige Modifizierung der UF Membranen eignete. Dies entspricht einem molaren Verhältnis von [SPE]/[CuBr]/[CuBr₂]/[Bpy] = [50]:[0,5]:[0,2]:[1]. Um mit Diblockcopolymeren gepfropfte Membranen zu erhalten, wurde zuerst die ATRP mit SPE durchgeführt und anschließend mit PNIPAAm.

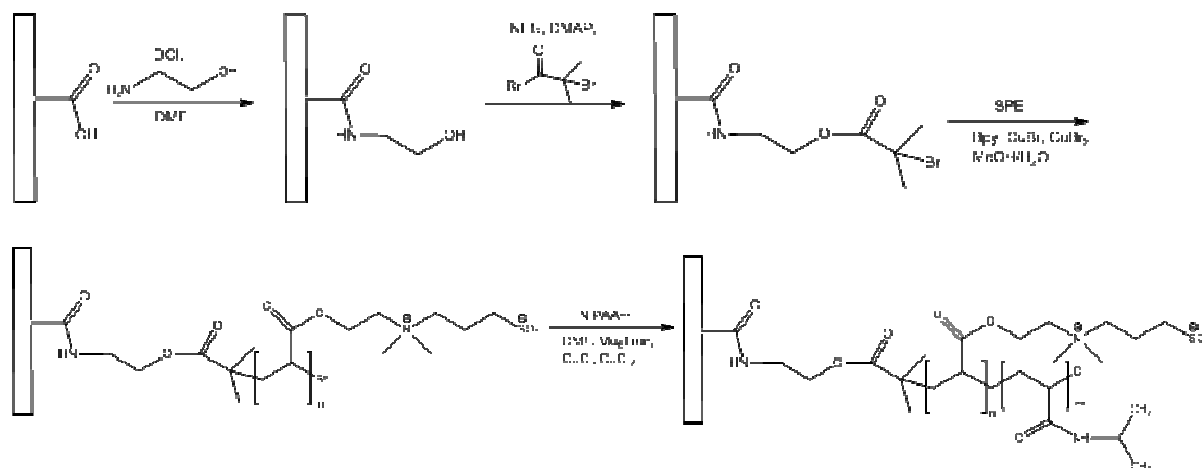


Abbildung 6.1: Reaktionsschritte der Vormodifizierung der Membran und der Pfropfung mittels ATRP von PSPE und PNIPAAm

6.1.9 Durchführung der Plasma induzierten Polymerisation (PIGP)

Zur Pfropfung mittels PIGP wurde jeweils eine PET400 Membran in einem Glasröhrchen platziert und 5 mal im Wechsel mit Vakuum und Argon gespült, um den darin enthaltenen Sauerstoff vollständig zu entfernen. Bei einem eingestellten Argondruck von 10 Pa wurde die Membran für 10 Sekunden mit Plasma behandelt. Anschließend wurde die Reaktionslösung, welche aus 5 % Natriumlaurylsulfat und 5 % Monomer in Wasser bestand, zu der Membran hinzugefügt und 15 Minuten lang mit Argon gespült um den Luftsauerstoff zu entfernen. Nach dieser Zeit wurde das Glasröhrchen verschlossen und für 15, 30 oder 60 Minuten bei 40 °C bzw. 80 °C gelagert. Um die Reaktion zu beenden wurden die Membranen aus der monomerlösung entfernt und zunächst in Wasser und dann in Methanol gespült. Vor dem Wiegen zur Bestimmung des Funktionalisierungsgrades wurden sie für 1 h bei 50 °C unter Vakuum getrocknet.

6.2 Herstellung der Gele

Die Nomenklatur der Gele basiert auf ihrer Zusammensetzung und soll daher hier kurz erklärt werden. Der erste Teil (M) gibt den Monomeranteil von NIPAAm und der zweite Teil (M') den von SPE bzw. SPP in Gew%, bezogen auf das Lösungsmittelgewicht, an. Der dritte Teil (DC) gibt den Gehalt des Vernetzers in Bezug zum Anteil des Monomers wieder. Somit wurden für das Gel M05M'05DC10 für 10 mL Lösungsmittel jeweils 0,5 g NIPAAm und SPE bzw. SPP und 0,1 g Vernetzer MBAAm verwendet. Für die photoinitierte Polymerisation der Gele wurden alle Komponenten inkl. des Photoinitiators in 10 mL Wasser verrührt. Der Initiator Irgacure[®] 127 wurde zunächst in Ethanol gelöst (2g in 25 mL) und anschließend in gewünschter Menge zur Reaktionslösung hinzugefügt. Bei einem Initiatoranteil von 2 %, der meist verwendet wurde, entsprach dies 0,25 mL Initiatorlösung für 9,75 mL Wasser. Die Reaktionslösung wurde in ein spezielles Reaktionsgefäß überführt und mit Eis gekühlt. Für die Polymerisation wurde die Lösung 15 min lang UV-Strahlung (UVA-Box, UVAPrint, Dr. Hönle AG) mit einer Intensität von etwa 62 mW/cm² ausgesetzt wobei sie auch währenddessen gekühlt wurde. Um hochenergetische Strahlung, die zu Beschädigungen führen könnte, zu filtern, wurde die Lösung mit einer Petrischale abgedeckt. Nach der Synthese wurde das Gel in ein Becherglas mit 200 mL Wasser überführt und gewaschen.

Für die Synthese mittels Redoxpolymerisation wurden die entsprechenden Mengen der Monomere und des Vernetzers abgewogen und in 10 mL Reinstwasser gelöst. Anschließend wurde die Monomerlösung für 15 Minuten mit Stickstoff gespült und gleichzeitig gerührt, um den gelösten Sauerstoff zu vertreiben. Währenddessen wurde sie in einem Wasserbad auf 15 °C temperiert. Zuvor wurde jeweils eine Lösung aus APS (17,3 mg APS in 1 mL Wasser) und TEMED (90 µl TEMED in 910 µl Wasser) hergestellt. Zunächst wurde TEMED zur Monomerlösung hinzugefügt und weiterhin mit Stickstoff gespült und gerührt. Nach einer Minute wurde APS hinzugefügt und ebenfalls für eine Minute gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Lösung in das Reaktionsgefäß überführt. Dort wurde sie weiterhin auf 15 °C gekühlt und für 2 Stunden mit Stickstoff überströmt. Nach einer gesamten Reaktionszeit von 24 Stunden wurden die Gele aus den Reaktionsgefäßen entfernt und jeweils in ein Becherglas mit 200 mL Reinstwasser überführt, wo sie für 24 Stunden auf dem Horizontalschüttler gewaschen wurden.

6.3 Modifizierung mittels Pore-filling

6.3.1 Vormodifizierung

Zunächst wurden aus dem DIN A4 großen Membranblatt runde Membranstücke mit einem Durchmesser von 2,5 cm gestanzt. Für die Vormodifizierung mittels "Grafting from" Verfahren wurden mehrere Membranstücke mit einer Benzophenonlösung (50 mmol/l in Ethanol/Wasser (10:1)) benetzt und für eine Stunde auf dem Horizontalschüttler platziert. Anschließend wurden sie in einer Glaspetrischale zwischen zwei Filterpapiere gelegt und mit 5 mL einer 5 %igen NIPAAm-Lösung benetzt. Auf das oberste Filterpapier wurde eine weitere Glaspetrischale gestellt, die die hochenergetische Strahlung absorbieren sollte. So vorbereitet wurden die Membranen für 15 min einer UV-Strahlung (UVA-Box, UVAPrint, Dr. Hönle AG) von etwa 62 mW/cm^2 ausgesetzt. Nach dieser Zeit wurden sie für eine halbe Stunde in Wasser gewaschen. Durch diese Vormodifizierung wurden Polymerketten an den Porenwänden aufgepfropft, welche als Anker für das Polymernetzwerk dienen sollten. Durch diese Fixierung des Netzwerks in der Pore sollte dieses stabilisiert und von einer Verformung oder einem Herauspressen des Gels bei hohen Drücken geschützt werden. In einigen Fällen wurde die Vormodifizierung auch mittels ATRP durchgeführt, wie in Abschnitt 6.1.7 beschrieben. Auf diese Weise konnte von gleichmäßigen kurzen Ketten ausgegangen werden.

6.3.2 Pore-filling

Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, wurde zunächst eine Reaktionslösung für das Pore-filling hergestellt, welche für etwa 10 min kalt gestellt wurde. Die Membranen wurden einzeln in Plastiktüten gelegt und ebenfalls vorgekühlt. Anschließend wurde die kalte Monomerlösung zur Membran hinzugefügt und der Überschuss der Lösung manuell herausgedrückt. Die Membran in der Tüte wurde zwischen zwei Glasplatten gespannt und unter Eiskühlung für 15 min UV-Strahlung (UVA-Box, UVAPrint, Dr. Hönle AG) ausgesetzt. Nach der Polymerisation wurden die Glasplatten an der Luft abgekühlt und die Membran vorsichtig aus der Plastiktüte herausgelöst. Die Membran wurde in Wasser gewaschen und für die weitere Verwendung in Natriumazidlösung (0,01 M) gelagert.

Für das Pore-filling via Redoxpolymerisation wurde die Reaktionslösung angesetzt und sofort zur Membran gegeben. Die Membran wurde direkt zwischen zwei Glasplatten eingespannt und zum Schutz vor Austrocknung in einer dicht verschlossenen Plastiktüte für etwa 8 Stunden aufbewahrt. Anschließend wurde sie in Wasser gewaschen und ebenfalls in Natriumazidlösung gelagert.

6.4 Charakterisierung der modifizierten Membranen und der Gele

6.4.1 Permporometrie

Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung wurden PMI-Messungen mit der „Liquid Displacement“-Methode durchgeführt. Dazu wurde ein Permporometer der Firma Porous materials Inc., Ithaca/New York, USA verwendet. Es wurde im "dry up/wet up" Modus gemessen. Dies bedeutet, zuerst wurde der Stickstofffluss der trockenen Membran bei ansteigendem transmembranem Druck gemessen. Anschließend wurde die Membran mit 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen („Galwick“, Oberflächenspannung: 16 dyn/cm) benetzt und erneut der Fluss durch die Membran gemessen. Der Punkt, an dem sich die Poren plötzlich öffnen, da die Flüssigkeit herausgedrückt wird, wird als "Bubble Point" bezeichnet. Die Porengrößenverteilung wurde von einer mitgelieferten Software nach der Laplace Gleichung berechnet.

6.4.2 Gravimetrische Ermittlung des Funktionalisierungsgrades

Um den Funktionalisierungsgrad (DG = „Degree of graft functionalization“) der mittels ATRP modifizierten Membranen zu ermitteln, wurden diese vor und nach der Modifizierung gewogen. Dazu wurde eine Analysenwaage (GENIUS, Sartorius AG, Göttingen) mit einer Genauigkeit von $\pm 10 \mu\text{g}$ verwendet. Jeweils vor der Wägung wurden die Membranen bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet, um eventuelle Restfeuchtigkeit zu entfernen. Um den Pfropffunktionalisierungsgrad DG zu berechnen, wurde zunächst das Gewicht der Funktionalisierungsschicht m_F ermittelt und dann durch die Fläche des Membranstücks A_{Membran} geteilt, wie in Gleichung 9 beschrieben. Das Gewicht der Funktionalisierungsschicht konnte durch Subtraktion des Membrangewichts nach der Modifizierung m_{nach} und dem vor der Modifizierung m_{vor} ermittelt werden. Die Oberfläche der Membran konnte anhand der spezifischen

Membranoberfläche A_{Spez} berechnet werden, welche für die PET 80 Membranen $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$ betrug.

$$DG = \frac{m_F}{A_{\text{Membran}}} = \frac{m_{\text{nach}} - m_{\text{vor}}}{A_{\text{Spez}} \times m_{\text{vor}}} \quad (\text{Gl. 9})$$

6.4.3 Permeabilitätsmessungen

Zur Messung der Permeabilität wurde eine Amicon Messzelle mit einem Volumen von 25 mL und einem Membrandurchmesser von 25 mm der Firma Milipore Corporation verwendet. Die Zelle war an ein Wasserreservoir angeschlossen, welches mittels Stickstoff unter Druck gesetzt war, so dass der transmembrane Druck eingestellt werden konnte. Das Permeat, das durch die in die Messzelle eingebaute Membran floss, wurde eine bestimmte Zeit gesammelt und anschließend ausgewogen. Aus dem Volumenfluss J_V und dem transmembranen Druck ΔP wurde nach Gleichung 10 die Permeabilität L_P berechnet.

$$L_P = \frac{J_V}{\Delta P} \quad (\text{Gl.10})$$

Der Volumenfluss J gibt an, welches Volumen in einer bestimmten Zeit Δt durch eine bestimmte Fläche A geflossen ist. Dieser ist abhängig von dem Porendurchmesser der Membran d_m , der Viskosität der durchfließenden Flüssigkeit η , der Druckdifferenz ΔP , der Länge der Poren l sowie der Porosität der Membran ε .

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} = \frac{\varepsilon \cdot \Delta P \times d_m^2}{128 \cdot \eta \cdot l} \quad (\text{Gl.11})$$

Wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, lässt sich aus dem Volumenfluss der Durchmesser der Poren berechnen. Ist der Porendurchmesser vor der Modifikation d_{vor} und der nach Modifikation d_{nach} bekannt, so lässt sich, wie in Gleichung 12 beschrieben, die hydrodynamische Schichtdicke S_h der Modifizierung berechnen.

$$L_h = \frac{d_{\text{vor}} - d_{\text{nach}}}{2} \quad (\text{Gl.12})$$

Für die Berechnung der hydrodynamischen Schichtdicke der Pfropfschicht, die mittels ATRP erzeugt wurde, war der Porendurchmesser vor Modifizierung aus PMI Messungen bekannt und der Porendurchmesser nach Modifizierung wurde aus den Permeabilitätsmessungen ermittelt.

6.4.4 Diffusionsmessungen

Für die Diffusionsmessungen wurde eine Membran mit einem effektiven Durchmesser von 20 mm in die in Abbildung 6.2 skizzierte Diffusionszelle eingespannt, wo sie die Feed- von der Permeatlösung trennte. Als Feed Lösung wurde ein Dextrangemisch in 0,01 mol/L NaN_3 Lösung verwendet (für gepfropfte Membranen mit einem mittleren Molekulargewicht von 50000, 100000, 20000, 500000 und 20000 g/mol und für pore-gefüllte Membranen mit einem Molekulargewicht von 4000 und 20000 kDa) und als Permeat reine 0,01 mol/L NaN_3 Lösung. In einigen Fällen wurde die Diffusionsmessung in 1000 mmol/L oder 100 mM/L KClO_4 durchgeführt. Dabei wurde das Salz sowohl zum Feed, als auch zum Permeat gegeben. Sowohl Permeat als auch Feed Lösung wurden während des gesamten Experiments mittels Magnetrührer gerührt. Die Diffusionszelle befand sich in einem Wasserbad, so dass die Temperatur der Lösungen konstant bei 25 °C oder 40 °C gehalten werden konnte. Im Laufe der Diffusion wurden nach 1,2,3,4 und 5 Tagen kleine Mengen Feed und Permeat abgenommen und der Kohlenstoffgehalt der Lösungen mittels TOC-Analysator (TOC- $V_{\text{CPH/CPN}}$, Shimadzu) bestimmt. Zudem wurden Feed und Permeat nach 7 Tagen mittels GPC (2 SUPREMA Säulen von PSS; Detektor R1-101 von Shodex; eluiert mit 0,01 mol/L NaN_3 bei 25°C) analysiert und die Siebkurve $S(M)$ nach Gleichung 13 bestimmt.

$$S(M) = 1 - \frac{2 \times c_P}{c_F + c_R} \quad (\text{Gl.13})$$

Dabei entspricht c_P , c_F und c_R der Konzentration der Dextrane eines bestimmten Gewichts im Permeat, Feed bzw. Retentat.

Vor der Analyse mittels GPC wurde KCl bzw. KClO_4 aus den Lösungen mittels Dialyse entfernt. Dafür wurden die Lösungen in jeweils einen Dialyseschlauch (ZelluTrans, Roth, MWCO=3500 g/mol) gefüllt und für mehrere Tage unter Rühren in einem Wasserbad platziert. Das Wasser wurde regelmäßig gewechselt, bis die Leitfähigkeit den Wert von reinem Wasser erreicht hatte. Anschließend wurde wieder eine Konzentration von 0,01 mol/L eingestellt.

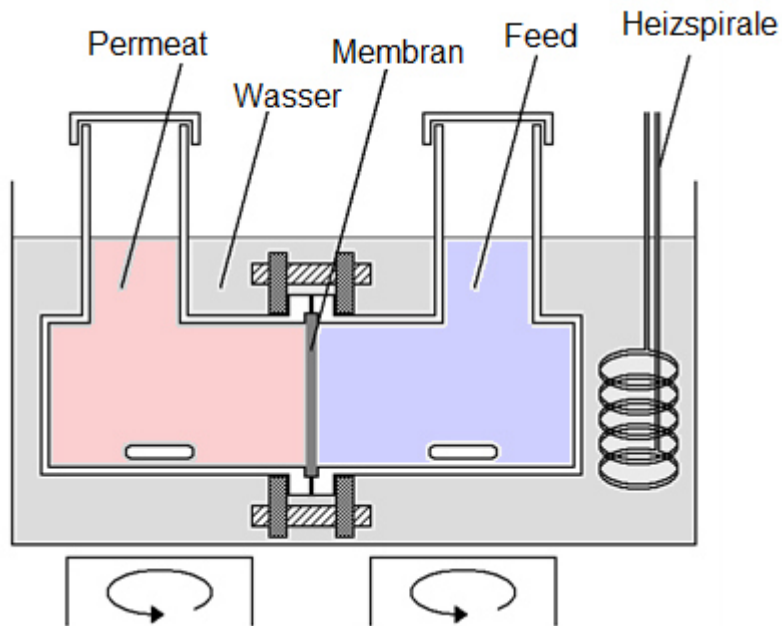


Abbildung 6.2 Schematische Darstellung einer Diffusionszelle

6.4.5 Ultrafiltrationsmessungen

Für die Ultrafiltrationsmessungen wurden Ultrafiltrationsmembranen aus Polyethersulfon (PES) mit einem Rückhalt 150000 g/mol von Microdyn-Nadir verwendet. Die Messungen wurden gemäß Abschnitt 6.4.3 durchgeführt. Als Feed wurde Dextran 168 g/mol mit einer Konzentration von 1 g/L, entweder in Wasser oder in 100 mmol/L KClO_4 verwendet. Der angewendete transmembrane Druck betrug 0,05 bar. Anschließend wurde die Kohlenstoffkonzentration von Permeat c_P und Feed c_F mittels TOC-Messungen bestimmt und der Rückhalt nach Gleichung 14 berechnet.

$$R = \left(1 - \frac{c_P}{c_F}\right) \times 100\% \quad (\text{Gl.14})$$

6.4.6 Bestimmung des Quellungsgrads

Um den Quellungsgrad der Hydrogele zu bestimmen, wurden aus dem Gel kleine Gelstücke mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt und anschließend gefriergetrocknet. Die trockenen Gelstücke wurden gewogen und anschließend mit 5 mL einer bestimmten Lösung versetzt. Im Wasserbad wurden sie 24 h lang bei einer festgelegten Temperatur aufbewahrt. Anschließend wurden die gequollenen

Gelstücke trocken getupft und gewogen. Aus dem Gewicht der getrockneten und gequollenen Gele wurde nach Gleichung 5 der Quellungsgrad QG bestimmt.

6.4.7 Umsatzbestimmung

Zur Bestimmung des Umsatzes der Hydrogele wurde das Waschwasser der Gele auf den Kohlenstoffgehalt mittels TOC (TOC Analyser TOC-V CPN, Shimadzu, Duisburg, Deutschland) untersucht. Dafür wurden die Gele insgesamt 6-mal gewaschen wobei das Waschwasser alle 24 h gewechselt und analysiert wurde. Anhand des Gesamtkohlenstoffgehalts m_{TOC} der Waschungen konnte bei bekanntem eingesetzten Kohlenstoffgehalt m_E nach Gleichung 15 der Umsatz U der Gele berechnet werden.

$$U = \frac{m_E - m_{\text{TOC}}}{m_E} \times 100 \quad (\text{Gl.15})$$

6.4.8 Elementaranalyse

Zur Bestimmung des Gehalts des Zwitterions in den Gelen wurden diese mittels Lyophilisierung getrocknet und anschließend fein gepulvert. Der Schwefelgehalt wurde vom Labor für Mikroanalytik der Universität Duisburg-Essen mittels Elementaranalyse (CHNS-Analysator, CE Instruments Ltd, ES 110) bestimmt. Anschließend wurde aus dem Schwefelgehalt der Anteil des Zwitterions im Gel berechnet.

6.4.9 Rheologiemessungen

Zum einen wurde die mechanische Festigkeit und zum anderen die Kinetik der Polymerisation mittels Rheometer (Physika MCR301, Anton Paar, Ostfildern, Deutschland) bestimmt. Es wurde die kegelförmige Geometrie CP 25 mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet. Die Monomerlösung wurde entsprechend Abschnitt 6.2 hergestellt und je 150 μL der Monomerlösung unter die Geometrie gespritzt. Nachdem die Geometrie auf einen Abstand von 0,101 mm heruntergefahren worden ist, wurde die Messung gestartet. Für die photoinitierte Polymerisation wurde die Monomerlösung dabei von unten mit UV-Strahlung

bestrahlt. Bei einsetzender Polymerisation wurde das Speichermodul in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Dabei oszillierte die Geometrie mit einer Amplitude von 0,01 % und einer Kreisfrequenz von 10 rad/s.

6.4.10 Rasterelektronenmikroskopie

Sowohl die Membranen als auch die getrockneten Gele wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (S420, Leica-Cambridge Instruments, Cambridge/Großbritannien) untersucht. Um den Querschnitt sichtbar zu machen, wurden sie in flüssigem Stickstoff eingefroren und so gebrochen, dass eine gerade Bruchkante entstanden ist. Da die Proben nicht elektrisch leitend sind, wurden sie zuvor unter Vakuum mit Gold beschichtet, was mit einem "Sputter" (K550X, Emitech Ltd., Ashford/Großbritannien) erfolgte. Anschließend wurden sie in eine Vakuumkammer überführt und vermessen.

6.4.11 ATR-IR-Spektroskopie

Die Zusammensetzung der Gele wurde mittels ATR-IR-Spektroskopie untersucht. Dafür wurden die Gele zunächst lyophilisiert und anschließend gepulvert. Dieses Pulver wurde auf den ATR-Kristall gesetzt und mit dem Gerät Equinox 55 von Bruker mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} gemessen. Für jede Probe wurden 32 Scans durchgeführt und zur Aufzeichnung der Spektren die Opus-Software von Bruker verwendet.

7. Schlussfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass die Herstellung Ionen- und Temperatur-responsiver PET-Membranen, welche im Ultrafiltrationsbereich geschaltet werden können, durch eine Postmodifikation möglich ist. Verschiedene Modifikationstechniken führen dabei zu unterschiedlichen Modifikationstypen, welche jeweils auf eine spezielle Art auf die Stimuli reagieren.

Bei der Modifizierung mittels Pore-filling Technik wird der Rückhalt von der Maschenweite des sich in den Poren befindenden Gels bestimmt. Anhand von Bulkhydrogelen wird deutlich, dass Copolymere aus PSPP und PNIPAAm bei 40 °C kollabieren, während sie in Anwesenheit von Ionen aufquellen. Dabei führen die Salze BaNO_3 und KClO_4 zu einer stärkeren Quellung als KCl und KNO_3 . Die Temperatur- bzw. Ionen-Responsivität ist jedoch stark von den copolymerisierten PNIPAAm- bzw. Zwitterionenanteilen abhängig. Es ist möglich PSPP-co-PNIPAAm Gele sowohl mittels Photo- als auch mittels Redoxpolymerisation zu synthetisieren. Hierbei sinkt allerdings bei der Synthese mittels Photopolymerisation der Umsatz bei steigendem zwitterionischen Anteil, wohingegen mittels Redoxpolymerisation auch PSPE-co-PNIPAAm Gele mit hohem zwitterionischem Anteil bei nahezu vollständigem Umsatz copolymerisiert werden können. Auch zur Membranmodifizierung mittels Pore-filling hat sich die Redoxpolymerisation als bessere Methode herausgestellt. Die Photopolymerisation führte zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen, was anhand einer stark abweichenden Permeabilität trotz gleicher Synthesebedingungen deutlich wurde. Auch die Variation der Syntheseparameter, der UV-Intensität, der Reaktionstemperatur, des Vernetzers oder Initiatoranteils, führte nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. Zudem zeigten diese Membranen unterschiedliche Reaktionen auf Ionen und Temperaturänderungen. Während sich die Permeabilität mit steigender Temperatur bei einer Membran erhöhte, sank sie bei der anderen. Auch bei Anwesenheit von Ionen stiegen in einigen Fällen die Permeabilitätswerte und sanken in anderen Fällen. Diese Abweichungen wurden auf eine nicht homogene Modifizierung zurückgeführt. Dies bedeutet, dass sich womöglich teilweise neben dem Gel in den Poren auch eine Gelschicht auf der Membranoberfläche gebildet hat, die beispielsweise bei Temperaturerhöhung kollabierte und so den Fluss durch die Membran blockierte. Da eine inhomogene Modifizierung auf die praktische

Durchführung des Pore-fillings zurückgeführt werden kann, wurde diese für die Synthese mittels Redoxpolymerisation verändert. Vermutlich führte zu einem dies und zum anderen die bessere Copolymerisierbarkeit mittels Redoxpolymerisation dazu, dass die auf diese Weise modifizierten Membranen zu reproduzierbareren Ergebnissen führten. Für einen Membrantyp ergaben sich Permeabilitätswerte in einem ähnlichen Bereich und auch die Abweichungen zwischen den einzelnen Membrantypen waren recht klein. Bei den verschiedenen Membrantypen handelte es sich zum einen um Membranen, die mit einem statistischen Copolymergel gefüllt waren und zum anderen um welche, deren Porenwände mit einem Homopolymer gefropft waren und die zudem mit dem Gel des anderen Polymers gefüllt waren. Zu der hohen Reproduzierbarkeit trug sicherlich auch die Tatsache bei, dass der Funktionalisierungsgrad der gefropften Polymere für die gleichen Membrantypen sehr ähnlich war, da die Pfropfung mittels der gut kontrollierten ATRP erfolgte. Auch für die Membranen, die mit einem statistischen Copolymer gefüllt waren, erfolgte die Vormodifizierung mittels ATRP, so dass es sich für alle Membranen um kurze Ketten mit einer kontrollierten Struktur handelte. Hingegen wurde die Vormodifizierung zuvor mittels Photopolymerisation gefropft, so dass ungleichmäßige Ketten entstanden sind. Bei der Responsivität auf Temperatur und Ionen zeigten die Membranen, die mit statistischen Copolymergelen unterschiedlicher Zusammensetzungen gefüllt waren, dass mit zunehmendem zwitterionischen Anteil die Sensivität auf Temperatur abnahm und mit zunehmendem PNIPAAm Anteil die Responsivität auf Ionen verloren ging, wie auch schon zuvor für Bulkhydrogele beobachtet worden ist. Die Membranen, die hingegen mit einem Homopolymer gefropft und dem anderen Polymer gefüllt waren, zeigten sowohl auf Ionen als auch Temperatur eine starke Sensivität. Im Falle von gefropften PNIPAAm zeigten sie sogar eine stärkere Reaktion auf Temperatur, als die reinen PNIPAAm Bürsten oder das reine PNIPAAm-Gel, was auf die Struktur zurückzuführen ist. Vermutlich haftet das Gel an den gefropften Ketten, so dass es durch das Kollabieren dieser ebenfalls stark beeinflusst wird und zusammen mit diesen an die Porenwände gezogen wird. Diffusionsmessungen zeigten, dass die Maschenweite dieser Membranen bei 25 °C unterhalb von 34 nm lag und sich bei Temperaturerhöhung auf 40 °C auf über 34 nm vergrößerte, während der ursprüngliche Porendurchmesser der verwendeten PET-Kernspurmembranen bei etwa 1600 nm lag.

Bei der Modifizierung mittels Pfropfung wurden ebenfalls verschiedene Membrantypen hergestellt. Mittels ATRP wurden Membranen mit Bürstenstrukturen aus SPE und PNIPAAm hergestellt. Dabei waren die Bürsten zum einen in einer Blockstruktur angeordnet, bei der ein Block auf dem anderen aufgepfropft wurde und zum anderen in einer cogepfropften Struktur, bei der die beiden Homopolymerketten nebeneinander in den Porenwänden gepfropft waren. Mittels PIGP-Methode wurden zudem statistische Copolymerbürsten an die Porenwände gepfropft. Bei der Synthese mittels ATRP zeigte sich, dass ein gleichmäßiges und langsames Kettenwachstum, welches durch Anpassung der Syntheseparameter erreicht wurde, wichtig für weitere Reaktionen ist. Zum einen ermöglicht es einen zweiten Block mit hoher Effizienz zu pfropfen, da die aktiven Kettenenden nicht durch Terminierungsreaktionen verloren gehen und zum anderen führt es zu gleichmäßigem Kettenwachstum, was eine hohe Kontrolle über die Porengröße ermöglicht. Die PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membranen mit der gepfropften Blockstruktur reagierten sowohl auf Ionen, als auch auf Temperatur mit einer Änderung des Porendurchmessers. Bei hohen Temperaturen kollabierten die PNIPAAm-Blöcke und in Anwesenheit von Ionen expandierten die PSPE-Blöcke, so dass der Porendurchmesser gezielt durch die beiden Stimuli eingestellt werden konnte. Wenn beide Blöcke in einem kollabierten Zustand vorlagen, war die Pore maximal geöffnet. Dies war beispielsweise bei 40 °C in Wasser der Fall, da hier der PNIPAAm-Block aufgrund hoher Temperatur kollabiert vorliegt und der PSPE-Block aufgrund eines Mangels an Ionen nicht expandiert. Wie auch bei den Hydrogelen führte KClO_4 zur stärksten Expansion des PSPE Blocks, während eine hohe KCl Konzentration zum Kollabieren des PNIPAAm-Blocks führte, was durch den Aussalzeffekt erklärt werden kann. Sowohl Permeabilitätsmessungen, als auch Diffusionsmessungen bestätigten dieses Verhalten, wobei aus beiden Messungen ein stark unterschiedlicher Porendurchmesser abgeschätzt wurde, was jedoch durch die Messmethode erklärt werden kann. Mittels Diffusionsmessung, die wohl zu einer genaueren Abschätzung führt, zeigte sich, dass der Porendurchmesser sich von 8 nm bei 25 °C auf etwa 25 nm bei 40 °C vergrößerte, wobei der Durchmesser einer unmodifizierten Membran etwa 110 nm betrug.

Für die cogepfropften Membranen zeigte sich, dass es besser ist, zunächst den immobilisierten Brominitiator teilweise durch Chlorgruppen zu ersetzen, so dass jeweils ein Block ausgehend von Brom und einer von Chlor gepfropft werden kann.

Die auf diese Art modifizierte Membran zeigte sowohl eine Temperatur- als auch Ionen-Responsivität, wobei eine Änderung der Ionenkonzentration zu geringen Permeabilitätsänderung geführt hat. Um die Poren vollständig zu öffnen, bedarf es sowohl einer hohen Temperatur, als auch dem Mangel von Ionen. Allerdings muss hierbei unbedingt darauf geachtet werden, dass beide Blöcke in etwa gleich lang sind, da ansonsten ein Block die Eigenschaften deutlich dominiert. Zudem kann es bei der Synthese nebenbei zur Bildung von Diblockpolymeren kommen, wenn die aktiven Kettenenden nicht von dem Block, der zuerst gepfropft wurde, entfernt werden. Dies könnte beispielsweise durch die Zugabe von Radikalfängern zum Abschluss der Polymerisation geschehen.

Die Pfropfung mittels PIGP verdeutlicht die hohe Bedeutung einer kontrollierten Polymerisation. Da bei dieser Methode eine hohe Polydispersität der Ketten erreicht wird, wurden sehr hohe Schalteffekte bei einer Änderung der Temperatur erreicht. Allerdings zeigten die verschiedenen, mittels PIGP gepfropften Membranen, ein unterschiedliches Verhalten im Bezug auf die Responsivität, was für eine schlechte Reproduzierbarkeit spricht. Möglich ist auch, dass lange Ketten an der Oberfläche der Membran gepfropft wurden und nur Kurze an den Porenwänden. Diese langen Ketten würden dann beim Kollabieren zu einer Verstopfung der Poren führen, was die Tatsache erklären würde, dass die Permeabilität in Anwesenheit von Ionen steigt anstatt zu sinken.

Insgesamt zeigt diese Arbeit, dass die Synthese von Ionen- und Temperatur-responsiven Membranen, die im Ultrafiltrationsbereich schaltbar sind, durch Postmodifikation gut durchführbar ist. Je nach Anforderung können dabei unterschiedliche Modifikationstypen eingesetzt werden, da jeder Typ seine eigenen Vor- und Nachteile mitbringt.

8. Literatur

- [1] D. Wandera, S.R. Wickramasinghe, S.M. Husson, Stimuli-responsive membranes, *Journal of Membrane Science*, 357 (2010) 6-35.
- [2] A. Friebe, M. Ulbricht, Controlled pore functionalization of poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes via surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Langmuir*, 23 (2007) 10316-10322.
- [3] S. Frost, M. Ulbricht, Thermoresponsive ultrafiltration membranes for the switchable permeation and fractionation of nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, 448 (2013) 1-11.
- [4] Q. Yang, M. Ulbricht, Novel Membrane Adsorbers with Grafted Zwitterionic Polymers Synthesized by Surface-Initiated ATRP and Their Salt-Modulated Permeability and Protein Binding Properties, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 2943-2951.
- [5] A. Friebe, M. Ulbricht, Cylindrical Pores Responding to Two Different Stimuli via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for Synthesis of Grafted Diblock Copolymers, *Macromolecules*, 42 (2009) 1838-1848.
- [6] K. Pan, X.W. Zhang, R.M. Ren, B. Cao, Double stimuli-responsive membranes grafted with block copolymer by ATRP method, *Journal of Membrane Science*, 356 (2010) 133-137.
- [7] N. Adrus, M. Ulbricht, Novel hydrogel pore-filled composite membranes with tunable and temperature-responsive size-selectivity, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 3088-3098.
- [8] W.F. Lee, P.L. Yeh, Thermoreversible hydrogels. VIII. Effect of a zwitterionic monomer on swelling behaviors of thermosensitive hydrogels copolymerized by N-isopropylacrylamide with N,N'-dimethyl (acrylamidopropyl) ammonium propane sulfonate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74 (1999) 2170-2180.
- [9] A.B. Lowe, C.L. McCormick, Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers, *Chemical Reviews*, 102 (2002) 4177-4189.
- [10] Y.F. Chen, M. Yi, Swelling kinetics and stimuli-responsiveness of poly(DMAEMA) hydrogels prepared by UV-irradiation, *Radiat. Phys. Chem.*, 61 (2001) 65-68.
- [11] M. Arotcarena, B. Heise, S. Ishaya, A. Laschewsky, Switching the inside and the outside of aggregates of water-soluble block copolymers with double thermoresponsivity, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 3787-3793.
- [12] D.J. Liaw, W.F. Lee, Y.C. Whung, M.C. Lin, Aqueous-solution properties of Poly 3-dimethyl (methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34 (1987) 999-1011.
- [13] S. Kudaibergenov, W. Jaeger, A. Laschewsky, Polymeric betaines: Synthesis, characterization, and application, in: B. Donnio, D. Guillon, A. Harada, A. Hashidzume, W. Jaeger, B. Janowski, S. Kudaibergenov, A. Laschewsky, J. Njuguna, J. Pielichowski, K. Pielichowski, Y. Takashima (Eds.) *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers*, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2006, pp. 157-224.
- [14] P.K. Singh, V.K. Singh, M. Singh, Zwitterionic polyelectrolytes: A review, *E-Polymers*, (2007).
- [15] J.G. Weers, J.F. Rathman, F.U. Axe, C.A. Crichlow, L.D. Foland, D.R. Scheuing, R.J. Wiersema, A.G. Zielske, Effect of the intramolecular charge separation distance on the solution properties of betaines and sulfobetaines, *Langmuir*, 7 (1991) 854-867.
- [16] K.D. Collins, Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process, *Methods*, 34 (2004) 300-311.
- [17] F. Hofmeister, Zur Lehre von der Wirkung der Salze, *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 25 (1988) 1-30.

- [18] A.W. Omta, M.F. Kropman, S. Woutersen, H.J. Bakker, Negligible effect of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water, *Science*, 301 (2003) 347-349.
- [19] M.C. Gurau, S.M. Lim, E.T. Castellana, F. Albertorio, S. Kataoka, P.S. Cremer, On the mechanism of the Hofmeister effect, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 10522-10523.
- [20] A. Aroti, E. Leontidis, E. Maltseva, G. Brezesinski, Effects of Hofmeister anions on DPPC Langmuir monolayers at the air-water interface, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 15238-15245.
- [21] Y. Chang, W.Y. Chen, W. Yandi, Y.J. Shih, W.L. Chu, Y.L. Liu, C.W. Chu, R.C. Ruaan, A. Higuchi, Dual-Thermoresponsive Phase Behavior of Blood Compatible Zwitterionic Copolymers Containing Nonionic Poly(N-isopropyl acrylamide), *Biomacromolecules*, 10 (2009) 2092-2100.
- [22] L. Chen, Y. Honma, T. Mizutani, D.J. Liaw, J.P. Gong, Y. Osada, Effects of polyelectrolyte complexation on the UCST of zwitterionic polymer, *Polymer*, 41 (2000) 141-147.
- [23] J.Y. Ning, K. Kubota, G. Li, K. Haraguchi, Characteristics of zwitterionic sulfobetaine acrylamide polymer and the hydrogels prepared by free-radical polymerization and effects of physical and chemical crosslinks on the UCST, *Reactive & Functional Polymers*, 73 (2013) 969-978.
- [24] W. Jiang, K. Irgum, Synthesis and evaluation of polymer based zwitterionic stationary phases for separation of ionic species, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 1993-2003.
- [25] A.B. Lowe, M. Vamvakaki, M.A. Wassall, L. Wong, N.C. Billingham, S.P. Armes, A.W. Lloyd, Well-defined sulfobetaine-based statistical copolymers as potential antibioadherent coatings, *J. Biomed. Mater. Res.*, 52 (2000) 88-94.
- [26] H.Y. Tian, J.J. Yan, D. Wang, C. Gu, Y.Z. You, X.S. Chen, Synthesis of Thermo-Responsive Polymers With Both Tunable UCST and LCST, *Macromolecular Rapid Communications*, 32 (2011) 660-664.
- [27] A. Rabiee, A. Ershad-Langroudi, H. Jamshidi, Polyacrylamide-based polyampholytes and their applications, *Rev. Chem. Eng.*, 30 (2014) 501-519.
- [28] C.A. Naini, M. Thomas, S. Franzka, S. Frost, M. Ulbricht, N. Hartmann, Hofmeister Effect of Sodium Halides on the Switching Energetics of Thermoresponsive Polymer Brushes, *Macromol. Rapid Commun.*, 34 (2013) 417-422.
- [29] S.-Y. Lin, K.-S. Chen, R.-C. Liang, Thermal micro ATR/FT-IR spectroscopic system for quantitative study of the molecular structure of poly(N-isopropylacrylamide) in water, *Polymer*, 40 (1999) 2619-2624.
- [30] M. Heskins, J.E. Guillet, Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide), *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 2 (1968) 1441-1455.
- [31] H.G. Schild, Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application, *Progress in Polymer Science*, 17 (1992) 163-249.
- [32] D. Crespy, R.M. Rossi, Temperature-responsive polymers with LCST in the physiological range and their applications in textiles, *Polymer International*, 56 (2007) 1461-1468.
- [33] D.M. Jones, J.R. Smith, W.T.S. Huck, C. Alexander, Variable adhesion of micropatterned thermoresponsive polymer brushes: AFM investigations of poly (N-isopropylacrylamide) brushes prepared by surface-initiated polymerizations, *Advanced Materials*, 14 (2002) 1130-1134.
- [34] T.G. Park, A.S. Hoffman, Sodium chloride-induced phase transition in nonionic poly(N-isopropylacrylamide) gel, *Macromolecules*, 26 (1993) 5045-5048.
- [35] R. Freitag, F. Garret-Flaudy, Salt Effects on the Thermoprecipitation of Poly-(N-isopropylacrylamide) Oligomers from Aqueous Solution, *Langmuir*, 18 (2002) 3434-3440.

- [36] M.A.C. Stuart, W.T.S. Huck, J. Genzer, M. Muller, C. Ober, M. Stamm, G.B. Sukhorukov, I. Szleifer, V.V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials, *Nat Mater*, 9 (2010) 101-113.
- [37] C. Yu, S. Mutlu, P. Selvaganapathy, C.H. Mastrangelo, F. Svec, J.M.J. Fréchet, Flow Control Valves for Analytical Microfluidic Chips without Mechanical Parts Based on Thermally Responsive Monolithic Polymers, *Analytical Chemistry*, 75 (2003) 1958-1961.
- [38] K. Nagase, J. Kobayashi, A. Kikuchi, Y. Akiyama, H. Kanazawa, T. Okano, Effects of Graft Densities and Chain Lengths on Separation of Bioactive Compounds by Nanolayered Thermoresponsive Polymer Brush Surfaces, *Langmuir*, 24 (2008) 511-517.
- [39] D. Li, J.R. Dunlap, B. Zhao, Thermosensitive Water-Dispersible Hairy Particle-Supported Pd Nanoparticles for Catalysis of Hydrogenation in an Aqueous/Organic Biphasic System, *Langmuir*, 24 (2008) 5911-5918.
- [40] S.J. Lue, J.-J. Hsu, T.-C. Wei, Drug permeation modeling through the thermo-sensitive membranes of poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted onto micro-porous films, *Journal of Membrane Science*, 321 (2008) 146-154.
- [41] C. Geismann, A. Yaroshchuk, M. Ulbricht, Permeability and Electrokinetic Characterization of Poly(ethylene terephthalate) Capillary Pore Membranes with Grafted Temperature-Responsive Polymers, *Langmuir*, 23 (2007) 76-83.
- [42] O. Okay, *General Properties of Hydrogels*, Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [43] F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani, E. Vasheghani-Farahani, Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review, *Iran. Polym. J.*, 19 (2010) 375-398.
- [44] O. Wichterle, D. Lim, Hydrophilic Gels for Biological Use, *Nature*, 185 (1960) 117-118.
- [45] K.Y. Lee, D.J. Mooney, Hydrogels for Tissue Engineering, *Chemical Reviews*, 101 (2001) 1869-1880.
- [46] J.L. Drury, D.J. Mooney, Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications, *Biomaterials*, 24 (2003) 4337-4351.
- [47] M.J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri, Superabsorbent polymer materials: A review, *Iran. Polym. J.*, 17 (2008) 451-477.
- [48] Y. Qiu, K. Park, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53 (2001) 321-339.
- [49] Y.J. Lee, P.V. Braun, Tunable Inverse Opal Hydrogel pH Sensors, *Advanced Materials*, 15 (2003) 563-566.
- [50] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K.-F. Arndt, H.-J. Adler, Review on Hydrogel-based pH Sensors and Microsensors, *Sensors*, 8 (2008) 561.
- [51] K. Sumaru, M. Kameda, T. Kanamori, T. Shinbo, Characteristic Phase Transition of Aqueous Solution of Poly(N-isopropylacrylamide) Functionalized with Spirobenzopyran, *Macromolecules*, 37 (2004) 4949-4955.
- [52] N. Orakdogan, O. Okay, Reentrant conformation transition in poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels in water-organic solvent mixtures, *Polymer*, 47 (2006) 561-568.
- [53] P. Gupta, K. Vermani, S. Garg, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Drug Discovery Today*, 7 (2002) 569-579.
- [54] A. Kikuchi, T. Okano, Pulsatile drug release control using hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54 (2002) 53-77.
- [55] E.M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research*, 6 (2015) 105-121.

- [56] C. Xue, N. Yonet-Tanyeri, N. Brouette, M. Sferrazza, P.V. Braun, D.E. Leckband, Protein Adsorption on Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes: Dependence on Grafting Density and Chain Collapse, *Langmuir*, 27 (2011) 8810-8818.
- [57] T. Wu, K. Efimenko, J. Genzer, Combinatorial Study of the Mushroom-to-Brush Crossover in Surface Anchored Polyacrylamide, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 9394-9395.
- [58] S. Frost, Thermoresponsive Membranen für die schaltbare Permeation und Fraktionierung von Nanopartikeln, Dissertation, Lehrstuhl für Technische Chemie II, Universität Duisburg-Essen, Essen, 2013.
- [59] W.B. R. Advincula, K. Caster, J. Rühe (Hrsg.), *Polymer Brushes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [60] O. Prucker, J. Rühe, Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators, *Macromolecules*, 31 (1998) 592-601.
- [61] H. Kuroki, H. Ohashi, T. Ito, T. Tamaki, T. Yamaguchi, Isolation and analysis of a grafted polymer onto a straight cylindrical pore in a thermal-responsive gating membrane and elucidation of its permeation behavior, *Journal of Membrane Science*, 352 (2010) 22-31.
- [62] M. Gajda, M. Ulbricht, Capillary pore membranes with grafted diblock copolymers showing reversibly changing ultrafiltration properties with independent response to ions and temperature, *Journal of Membrane Science*, 514 (2016) 510-517.
- [63] X. Lin, R. Huang, M. Ulbricht, Novel magneto-responsive membrane for remote control switchable molecular sieving, *Journal of Materials Chemistry B*, 4 (2016) 867-879.
- [64] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 1, Wiley-VCH, 1999.
- [65] K. Kato, E. Uchida, E.-T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada, Polymer surface with graft chains, *Progress in Polymer Science*, 28 (2003) 209-259.
- [66] M. Ulbricht, H. Matuschewski, A. Oechel, H.-G. Hicke, Photo-induced graft polymerization surface modifications for the preparation of hydrophilic and low-protein-adsorbing ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 115 (1996) 31-47.
- [67] X.D. Feng, X.Q. Guo, K.Y. Qiu, Study of the initiation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulfate N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 189 (1988) 77-83.
- [68] X.D. Feng, the role of amine in vinyl radical polymerization, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, 63 (1992) 1-18.
- [69] A.S. Sarac, Redox polymerization, *Progress in Polymer Science*, 24 (1999) 1149-1204.
- [70] N.S. Satarkar, J.Z. Hilt, Magnetic hydrogel nanocomposites for remote controlled pulsatile drug release, *J. Control. Release*, 130 (2008) 246-251.
- [71] I. Gancarz, G. Pozniak, M. Bryjak, A. Frankiewicz, Modification of polysulfone membranes. 2. Plasma grafting and plasma polymerization of acrylic acid, *Acta Polym.*, 50 (1999) 317-326.
- [72] T. Ito, T. Hioki, T. Yamaguchi, T. Shinbo, S.-i. Nakao, S. Kimura, Development of a Molecular Recognition Ion Gating Membrane and Estimation of Its Pore Size Control, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 7840-7846.
- [73] X. Chi, H. Ohashi, T. Yamaguchi, Plasma-Induced Graft Polymerization Inside Pores of Porous Substrates Assisted by an Infiltration Agent in Acidic Conditions, *Plasma Processes and Polymers*, 11 (2014) 306-314.
- [74] X. Chi, H. Ohashi, T. Tamaki, T. Yamaguchi, Grafting of Polyelectrolyte on Porous Substrate by Plasma-induced Polymerization, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 24 (2011) 471-473.

- [75] W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 93-146.
- [76] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 5614-5615.
- [77] K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives, *Macromolecules*, 45 (2012) 4015-4039.
- [78] K. Matyjaszewski, J.H. Xia, Atom transfer radical polymerization, *Chemical Reviews*, 101 (2001) 2921-2990.
- [79] C.-H. Peng, J. Kong, F. Seeliger, K. Matyjaszewski, Mechanism of Halogen Exchange in ATRP, *Macromolecules*, 44 (2011) 7546-7557.
- [80] G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi, Atom Transfer Radical Polymerization of N-Isopropylacrylamide, *Macromolecular Rapid Communications*, 25 (2004) 559-564.
- [81] X. Huang, M.J. Wirth, Surface-Initiated Radical Polymerization on Porous Silica, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 4577-4580.
- [82] F.Y. Fu, H.L. Xu, Y. Dong, M.L. He, Z.Y. Zhang, T.W. Luo, Y.X. Zhang, X. Hao, C.J. Zhu, Design of polyphosphazene-based graft copolystyrenes with alkylsulfonate branch chains for proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 489 (2015) 119-128.
- [83] N. Singh, J. Wang, M. Ulbricht, S.R. Wickramasinghe, S.M. Husson, Surface-initiated atom transfer radical polymerization: A new method for preparation of polymeric membrane adsorbers, *Journal of Membrane Science*, 309 (2008) 64-72.
- [84] W.W. Yue, H.J. Li, T. Xiang, H. Qin, S.D. Sun, C.S. Zhao, Grafting of zwitterion from polysulfone membrane via surface-initiated ATRP with enhanced antifouling property and biocompatibility, *Journal of Membrane Science*, 446 (2013) 79-91.
- [85] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications, *Chemical Reviews*, 109 (2009) 5437-5527.
- [86] Y.J. Shih, Y. Chang, A. Deratani, D. Quemener, "Schizophrenic" Hemocompatible Copolymers via Switchable Thermoresponsive Transition of Nonionic/Zwitterionic Block Self-Assembly in Human Blood, *Biomacromolecules*, 13 (2012) 2849-2858.
- [87] G. Masci, M. Diociaiuti, V. Crescenzi, ATRP synthesis and association properties of thermo responsive anionic block copolymers, *Journal of Polymer Science Part a- Polymer Chemistry*, 46 (2008) 4830-4842.
- [88] X.L. Zhao, W.G. Liu, D.Y. Chen, X.Z. Lin, W.W. Lu, Effect of block order of ABA- and BAB-type NIPAAm/HEMA triblock copolymers on thermoresponsive Behavior of solutions, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208 (2007) 1773-1781.
- [89] F.J. Xu, E.T. Kang, K.G. Neoh, pH- and temperature-responsive hydrogels from crosslinked triblock copolymers prepared via consecutive atom transfer radical polymerizations, *Biomaterials*, 27 (2006) 2787-2797.
- [90] M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, Y. Ikada, Graft copolymerization of acrylamide onto a polyethylene surface pretreated with glow discharge, *Macromolecules*, 19 (1986) 1804-1808.
- [91] Y. Ito, S. Nishi, Y.S. Park, Y. Imanishi, Oxidoreduction-Sensitive Control of Water Permeation through a Polymer Brushes-Grafted Porous Membrane, *Macromolecules*, 30 (1997) 5856-5859.
- [92] Z. Bao, M.L. Bruening, G.L. Baker, Control of the Density of Polymer Brushes Prepared by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 39 (2006) 5251-5258.

- [93] S.Q. Liu, C. Yang, Y. Huang, X. Ding, Y. Li, W.M. Fan, J.L. Hedrick, Y.Y. Yang, Antimicrobial and Antifouling Hydrogels Formed In Situ from Polycarbonate and Poly(ethylene glycol) via Michael Addition, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 6484-6489.
- [94] Y.L. Ji, Q.F. An, Q. Zhao, W.D. Sun, K.R. Lee, H.L. Chen, C.J. Gao, Novel composite nanofiltration membranes containing zwitterions with high permeate flux and improved anti-fouling performance, *Journal of Membrane Science*, 390 (2012) 243-253.
- [95] S.C. Dobbins, D.E. McGrath, M.T. Bernards, Nonfouling Hydrogels Formed from Charged Monomer Subunits, *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012) 14346-14352.
- [96] V. Butun, S. Liu, J.V.M. Weaver, X. Bories-Azeau, Y. Cai, S.P. Armes, A brief review of 'schizophrenic' block copolymers, *Reactive & Functional Polymers*, 66 (2006) 157-165.
- [97] Y.J. Xia, H.M. Zhang, J.Y. Ouyang, Highly conductive PEDOT:PSS films prepared through a treatment with zwitterions and their application in polymer photovoltaic cells, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 9740-9747.
- [98] V. Svorcik, J. Kralova, V. Rybka, J. Plesek, J. Cervena, V. Hnatowicz, Temperature dependence of the permittivity of polymer composites, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 39 (2001) 831-834.
- [99] R. Liu, M. Fraylich, B.R. Saunders, Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications, *Colloid and Polymer Science*, 287 (2009) 627-643.
- [100] A.M. Jonas, K. Glinel, R. Oren, B. Nysten, W.T.S. Huck, Thermo-responsive polymer brushes with tunable collapse temperatures in the physiological range, *Macromolecules*, 40 (2007) 4403-4405.
- [101] H. Wei, X. Zhang, C. Cheng, S.-X. Cheng, R.-X. Zhuo, Self-assembled, thermosensitive micelles of a star block copolymer based on PMMA and PNIPAAm for controlled drug delivery, *Biomaterials*, 28 (2007) 99-107.
- [102] B. Jeong, A. Gutowska, Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications, *Trends in Biotechnology*, 20 (2002) 305-311.
- [103] F.R. Mayo, F.M. Lewis, Copolymerization I A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization, the copolymerization of styrene and methyl methacrylate, *Journal of the American Chemical Society*, 66 (1944) 1594-1601.
- [104] H.J. Harwood, W.M. Ritchey, The characterization of sequence distribution in Copolymers, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*, 2 (1964) 601- 607.
- [105] M. Fineman, S.D. Ross, Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization, *Journal of Polymer Science*, 5 (1950) 259-262.
- [106] M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, 47 (2006) 2217-2262.
- [107] R. Baker, *Membrane Technology and Applications* Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [108] www.oxphen.com/index.php?id=94, in: Oxyphen AG, 05.07.2016.
- [109] P. Apel, Track etching technique in membrane technology, *Radiation Measurements*, 34 (2001) 559-566.
- [110] D. Rana, T. Matsuura, Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 2448-2471.
- [111] Q. Yang, N. Adrus, F. Tomicki, M. Ulbricht, Composites of functional polymeric hydrogels and porous membranes, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 2783-2811.
- [112] K.-H. Wee, R. Bai, E.M.V. Hoek, V.V. Tarabara, Stimuli-Responsive Membranes, in: *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [113] T. Peng, Y.-L. Cheng, Temperature-responsive permeability of porous PNIPAAm-g-PE membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (1998) 2133-2142.
- [114] H. Alem, A.S. Duwez, P. Lussis, P. Lipnik, A.M. Jonas, S. Demoustier-Champagne, Microstructure and thermo-responsive behavior of poly (N-isopropylacrylamide) brushes

- grafted in nanopores of track-etched membranes, *Journal of Membrane Science*, 308 (2008) 75-86.
- [115] H.M. M. Hesse, B. Zeeh, , *Spektroskopische Methoden in der organische Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 2012.
- [116] A. Friebe, Kontrollierte Porenfunktionalisierung von PET-Kernspurenmembranen durch oberflächeninitiierte Atom Transfer Radikalpolymerisation, Dissertation: Lehrstuhl für Technische Chemie II, Universität Duisburg-Essen, Essen, 2009.
- [117] R. Xie, L.-Y. Chu, W.-M. Chen, W. Xiao, H.-D. Wang, J.-B. Qu, Characterization of microstructure of poly(N-isopropylacrylamide)-grafted polycarbonate track-etched membranes prepared by plasma-graft pore-filling polymerization, *Journal of Membrane Science*, 258 (2005) 157-166.
- [118] Y.V. Pan, R.A. Wesley, R. Luginbuhl, D.D. Denton, B.D. Ratner, Plasma Polymerized N-Isopropylacrylamide: Synthesis and Characterization of a Smart Thermally Responsive Coating, *Biomacromolecules*, 2 (2001) 32-36.
- [119] T.H. P.Eyerer, P. Elsner (Hrsg.), *Polymer Engineering*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2008.
- [120] B. Sun, Y. Lin, P. Wu, Structure Analysis of Poly(N-isopropylacrylamide) Using Near-Infrared Spectroscopy and Generalized Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 61 (2007) 765-771.
- [121] N. Adrus, Stimuli-Responsive Hydrogels and Hydrogel Pore-Filled Composite Membranes, Dissertation, Lehrstuhl für Technische Chemie II, Universität Duisburg-Essen, Essen, 2012.
- [122] H. Omidian, S.A. Hashemi, P.G. Sammes, I. Meldrum, A model for the swelling of superabsorbent polymers, *Polymer*, 39 (1998) 6697-6704.
- [123] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases HSAB, *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 581-&.
- [124] Y.J. Zhang, P.S. Cremer, Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series, *Current Opinion in Chemical Biology*, 10 (2006) 658-663.
- [125] M. Gorgenyi, J. Dewulf, H. Van Langenhove, K. Heberger, Aqueous salting-out effect of inorganic cations and anions on non-electrolytes, *Chemosphere*, 65 (2006) 802-810.
- [126] K.L. Buehler, J.L. Anderson, Solvent Effects on the Permeability of Membrane-Supported Gels, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 464-472.
- [127] D. Matsukuma, K. Yamamoto, T. Aoyagi, Stimuli-Responsive Properties of N-Isopropylacrylamide-Based Ultrathin Hydrogel Films Prepared by Photo-Cross-Linking, *Langmuir*, 22 (2006) 5911-5915.
- [128] Y. Chang, W. Yandi, W.Y. Chen, Y.J. Shih, C.C. Yang, Y. Chang, Q.D. Ling, A. Higuchi, Tunable Bioadhesive Copolymer Hydrogels of Thermoresponsive Poly(N-isopropyl acrylamide) Containing Zwitterionic Polysulfobetaine, *Biomacromolecules*, 11 (2010) 1101-1110.
- [129] J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski, Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems, *Progress in Polymer Science*, 26 (2001) 2083-2134.
- [130] N.V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, "Green" Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well-Defined Environmentally Friendly Polymeric Materials, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2270-2299.
- [131] Y. Zhang, S. Furyk, D.E. Bergbreiter, P.S. Cremer, Specific Ion Effects on the Water Solubility of Macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister Series, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 14505-14510.
- [132] R.P. Castro, H.G. Monbouquette, Y. Cohen, Shear-induced permeability changes in a polymer grafted silica membrane, *Journal of Membrane Science*, 179 (2000) 207-220.

- [133] T.G. Park, A.S. Hoffman, Synthesis and characterization of pH- and/or temperature-sensitive hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 46 (1992) 659-671.
- [134] B. Wang, X.-D. Xu, Z.-C. Wang, S.-X. Cheng, X.-Z. Zhang, R.-X. Zhuo, Synthesis and properties of pH and temperature sensitive P(NIPAAm-co-DMAEMA) hydrogels, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 64 (2008) 34-41.
- [135] C. Yanfeng, Y. Min, Swelling kinetics and stimuli-responsiveness of poly(DMAEMA) hydrogels prepared by UV-irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 61 (2001) 65-68.
- [136] O. Schepelina, I. Zharov, Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-Modified Nanoporous Colloidal Films with pH and Ion Response, *Langmuir*, 24 (2008) 14188-14194.
- [137] M. Ciampolini, N. Nardi, Five-Coordinated High-Spin Complexes of Bivalent Cobalt, Nickel, and Copper with Tris(2-dimethylaminoethyl)amine, *Inorganic Chemistry*, 5 (1966) 41-44.

9. Anhang

9.1 Zusätzliche Abbildungen

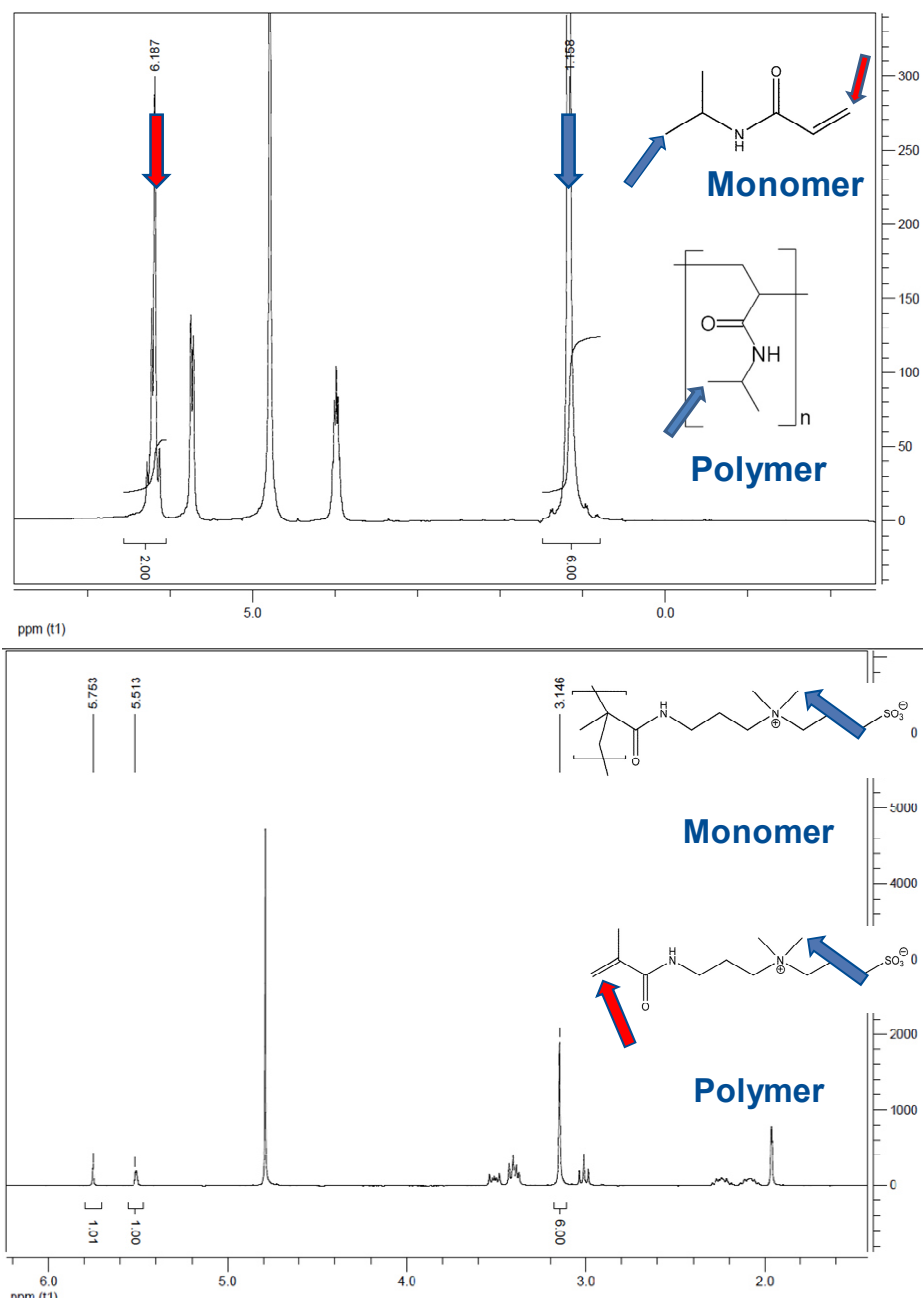


Abbildung 9.1: ^1H -NMR-Spektren einer reinen NIPAAm-Lösung (oben) und einer reinen PSPP-Lösung (unten)

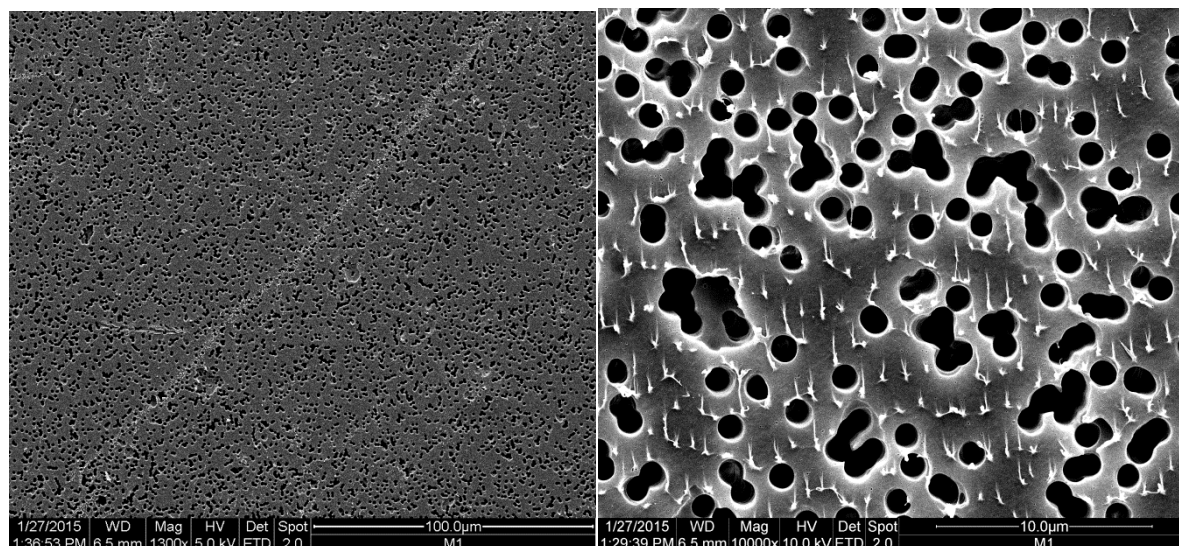


Abbildung 9.2: REM-Bilder einer Membranoberfläche nach dem UV-initiierten Pore-filling: dickere Gelschicht, welche vermutlich durch Faltenbildung während der Synthese entstanden ist (links) Falte, die sich über einen großen Teil der Membran zieht, (rechts) vergrößerte Darstellung der Falte: Polymeraggregate, die während der Trocknung entstanden sind

Tabelle 8.1: Ultrafiltrationsexperimente mit verschiedenen Lösungen bei Verwendung einer unmodifizierten Polyethersulfonen (PES) Membran mit einem Cut Off von 150.000 g/mol unter Verwendung von Dextran 168.000 g/mol

Lösung	Permeabilität [L/m ² *h*bar]	Rückhalt [%]
1. Wasser	1161	
2. Dextran in Wasser	580	75
3. Wasser	1078	
4. Dextran in Wasser + 100 mmol/L KClO ₄	610	68
5. Wasser	1080	
6. Dextran in Wasser	569	72
7. Wasser	937	

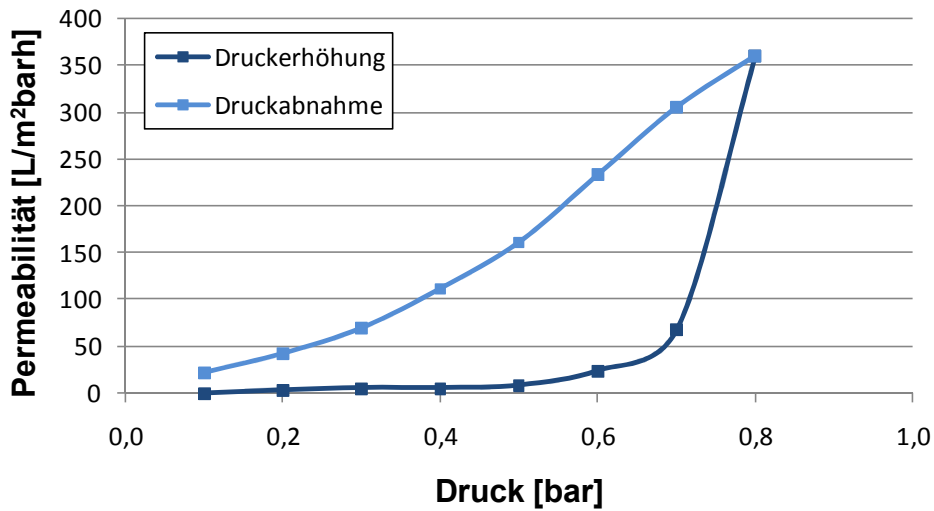
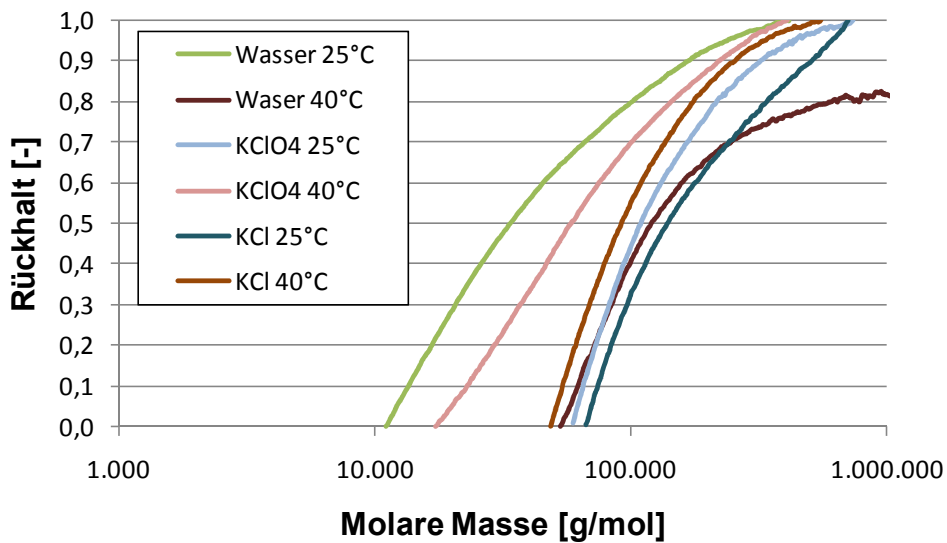


Abbildung 9.3: Permeabilität zur Abhängigkeit des Drucks einer PET-g-PSPE Membran mit einem DG PSPE $1,25 \mu\text{g}/\text{cm}^2$: Die Permeabilität verläuft nicht linear zum Druck und bei Druckerhöhung bzw. Reduktion ergeben sich andere Werte, was beides für einen zu hohen DG der Membran spricht



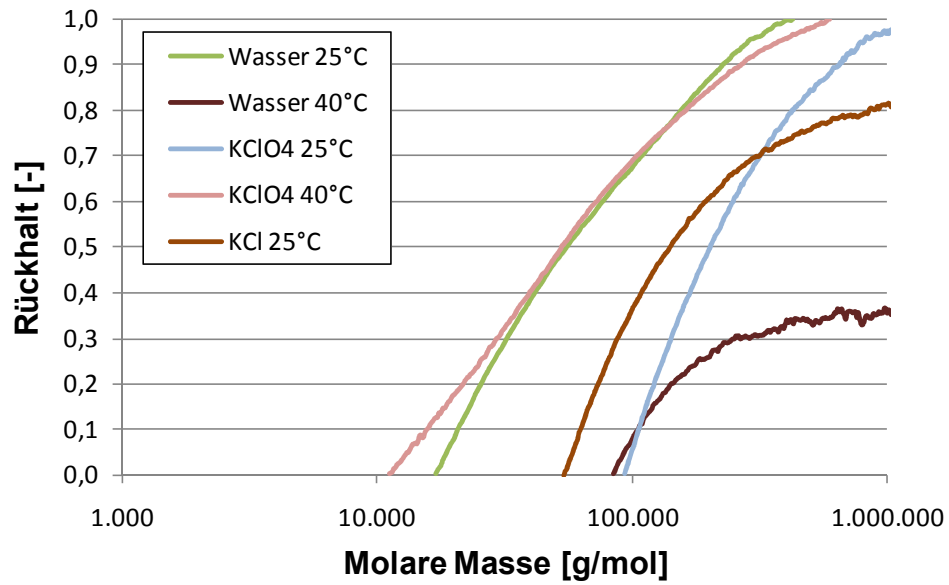


Abbildung 9.4: Siebkurven einer PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran in Wasser, KClO4 100 mM und KCl 1000 mM bei 25 °C und 40°C:

Oben der Membran Z2 mit einem DG PSPE 0,12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG PNIPAAm 0,54 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Unten der Membran Z3 mit einem DG PSPE 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG PNIPAAm 0,26 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

9.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von Polyzwitterionen: a) Polyampholyte, die die Ladungen an verschiedenen Monomereinheiten tragen; b) Polybetaine, die positive und negative Ladung innerhalb einer Monomereinheit besitzen	4
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Anti-Polyelektrolyteffekts	5
Abbildung 2.3: Hofmeister Reihe: Von links nach rechts nimmt die chaotrope Wirkung der Ionen zu	5
Abbildung 2.4: Synthese des Polyzwitterions PSPE durch Betainisierung des Polymers PDMAEMA	7
Abbildung 2.5: Struktur von PNIPAAm unterhalb (links) und oberhalb (rechts) der LCST	8
Abbildung 2.6: Hydrogelnetzwerke: links: chemisch vernetzt, mitte: Mischung aus chemischen und physikalischen Vernetzungen, rechts: physikalisch vernetzt	9
Abbildung 2.7: Büsten-Regime mit gestreckten Polymerketten bei hoher Pflropfdichte (links) mit kollabierten Polymerketten und Pilz-Regime bei niedriger Pflropfdichte.....	12
Abbildung 2.8: Verschiedene Copolymertypen mit unterschiedlichen Anordnungen der Monomere: a) statistisches Copolymer, b) alternierendes Copolymer, c) Blockcopolymer, d) Pflropfcopolymere	14
Abbildung 2.9: Zerfall des Photoinitiators Darocur® 1173 unter Bildung von Radikalen.....	14
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der radikalischen Polymerisation.....	15
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Pflropfung von Polymeren auf einer PET-Membran mittels PIGP (Plasma Induced Graft Polymerization).....	17
Abbildung 2.12: Kupferkomplexe, die häufig als Katalysatoren für die ATRP eingesetzt werden: PMDTA als Kupfer(I) bzw. Kupfer(II)-Komplex (links oben bzw. links unten) und Me ₆ TREN als Kupfer(I) bzw. Kupfer(II)-Komplex (rechts oben bzw. rechts unten).....	20
Abbildung 2.13: Methoden zu Pflropfung von Polymerbürsten an Oberflächen: (links) "grafting to" Methode; (rechts) "grafting from" Methode	22
Abbildung 2.14: Trennung zweier Substanzen mittels Größenausschlussprinzip an einer makroporösen Membran	28
Abbildung 3.1: Modifikationstechniken einer Membran: (oben) Modifikation mittels Pore-filling; (unten) Pflropfung von Polymerbürsten in den Membranporen.....	32
Abbildung 3.2: Strukturen die mittels SI-ATRP-Technik erzeugt werden können; (links) Blockstruktur: Die Porengröße kann mittels Temperatur (T) oder Ionenkonzentration (S) eingestellt werden; (rechts) cogepflropfte Struktur: Die Porengröße ist stabil gegenüber einer Änderung der Temperatur oder Ionenkonzentration, öffnet sich jedoch vollständig wenn beide Stimuli aktiv sind	34
Abbildung 4.1: Strukturformeln von SPP (links) und SPE (rechts).....	36
Abbildung 4.2: Einfluss des Monomeranteils (1) und des Vernetzeranteils (2) auf die Hydrogelausbeute (a) und den Gehalt des Zwitterions im Hydrogel (b)	38
Abbildung 4.3: a) Hydrogelausbeute und b) Gehalt des Zwitterions im Hydrogel in Abhängigkeit des zwitterionischen Anteils in der Monomerlösung	38
Abbildung 4.4: Einfluss des Monomeranteils auf das Speichermodul in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.....	39
Abbildung 4.5: Einfluss des Initiatoranteils auf das Speichermodul eines Gels mit der Komposition a) M07M'03DC10 und b) M03M'07DC10 in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit.....	40
Abbildung 4.6: Speichermodul in Abhängigkeit des zwitterionischen Anteils	40

Abbildung 4.7: ATR-IR Spektrum von PNIPAAm-co-PSPP Hydrogelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen (links) und ein Ausschnitt des Spektrums in dem der Peak, der auf das Zwitterion hindeutet, zu sehen ist (rechts).....	41
Abbildung 4.8: UV/VIS-Spektrum der für die Hydrogelsynthese getesteten Initiatoren Darocur® 1173, Irgacure® 500, Irgacure® 127 und Irgacure® 2959 sowie der Monomere SPP und NIPAAm	42
Abbildung 4.9: Einfluss des Initiators auf die Hydrogelausbeute (a) und den Gehalt des Zwitterions im Hydrogel (b).....	43
Abbildung 4.10: Einfluss der Konzentration des Initiators Irgacure® 127 auf a) die Hydrogelausbeute und b) den Gehalt des Zwitterions im Hydrogel.....	44
Abbildung 4.11: Einfluss des Anteils an zwitterionischem Monomer auf die Ausbeute des Hydrogels unter Benutzung des Photoinitiators Irgacure® 127 in einer Konzentration von 2 %	45
Abbildung 4.12: Einfluss verschiedener Initiatoren bei einer Konzentration von 2 % auf das Speichermodul	46
Abbildung 4.13: Einfluss der Initiatorkonzentration auf das Speichermodul eines Gels.....	46
Abbildung 4.14: ATR-IR Spektrum von PNIPAAm-co-PSPP Hydrogelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen hergestellt mit dem UV-Initiator Irgacure® 127	47
Abbildung 4.15: ¹ H-NMR Spektrum einer Monomerlösung der Zusammensetzung [NIPAAm]:[SPE] = 50:50 die teilweise zum Polymer reagiert hat, wobei die Signale des NIPAAm (oben) bzw. des SPP (unten) hervorgehoben werden	50
Abbildung 4.16: Graphische Auftragung zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter (oben) nach Mayo und Lewis (vgl. Gl. 8) mit Geraden für verschiedene Zusammensetzungen [SPP]/[NIPAAm] in der Monomerlösung (unten) nach Fineman und Ross (vgl. Gl. 9).....	51
Abbildung 4.17: Quellungsverlauf von Gelen mit einer Zusammensetzung M05M'05DC10 in Abhängigkeit der Temperatur. Die Gele wurden mit verschiedenen Konzentrationen des Initiators Irgacure® 127 synthetisiert.	52
Abbildung 4.18: Quellungsverläufe von Gelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen in Abhängigkeit der Temperatur	53
Abbildung 4.19: Quellung eines Hydrogels der Komposition M05M'05DC10 in Abhängigkeit zu verschiedenen Salzen bei 30 °C; die Konzentration der Salze beträgt jeweils 100 mmol/L	54
Abbildung 4.20: Quellungsgrade von PNIPAAm-co-PSPE Gelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen in Anwesenheit von verschiedenen Salzen bei einer Temperatur von 10 °C	55
Abbildung 4.21: Quellungsgrade von PNIPAAm-co-PSPE Gelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen in Anwesenheit von verschiedenen Salzen bei einer Temperatur von 40 °C	56
Abbildung 4.22: Quellungsgrade von PNIPAAm-co-PSPE Gelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen in Anwesenheit von verschiedenen Salzen bei einer Temperatur von 20 °C	57
Abbildung 4.23: Permeabilität verschiedener Membranen in Abhängigkeit der Syntheseparameter	59
Abbildung 4.24: Porengrößenverteilung einer Basismembran und einer modifizierten Membran gemessen mittels PMI	60
Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen (oben) der Basismembran und (unten) der mittels Pore-filling modifizierten PET1000 Membran	61

Abbildung 4.26: Viskositätskorrigierte Permeabilitätsverläufe von Membranen, die mittels Pore-filling via UV-Polymerisation hergestellt worden sind bei 10, 20 und 40 °C. Gemessen wurde mit Wasser, KCl 1000 mmol/L und KClO_4 100 mmol/L.....	62
Abbildung 4.27: Permeabilitätsverläufe einer Membran die mittels Pore-filling via UV-Polymerisation hergestellt worden ist, bei 10, 20 und 40 °C. Gemessen wurde in Wasser, KCl 1000 mmol/L und KClO_4 100 mmol/L.....	63
Abbildung 4.28: Einfluss des zwitterionischen Anteils auf die Hydrogelausbeute (links) und den relativen Gehalt des Zwitterions im Hydrogel (rechts).....	64
Abbildung 4.29: Einfluss der Synthesetemperatur auf das Speichermodul eines Gels mit der Komposition M05M'05DC10	65
Abbildung 4.30: Einfluss des Initiatoranteils auf das Speichermodul eines Gels mit der Komposition M05M'05DC10	66
Abbildung 4.31: ATR-IR Spektrum von PNIPAAm-co-PSPE Hydrogelen mit verschiedenen zwitterionischen Anteilen (links) und ein Ausschnitt des Spektrums in dem der Peak, der auf das Zwitterion hindeutet, zu sehen ist (rechts).....	67
Abbildung 4.32: Permeabilitätswerte verschiedener Membrantypen, welche mittels Pore-filling via Redox-Polymerisation hergestellt worden sind.....	69
Abbildung 4.33: Relative Permeabilitätswerte der Membranen, die mit kurzen PNIPAAm-Ketten als Vormodifizierung gepfropft sind und mit PNIPAAm, PNIPAAm-co-PSPE (7/3), PNIPAAm-co-PSPE (3/7) und reinem PSPE-Gel gefüllt sind.....	71
Abbildung 4.34: Permeabilitätswerte einer Membran, die mit PNIPAAm-Ketten gepfropft und mit PSPE-Hydrogel gefüllt ist, einer die nur mit PNIPAAm-Ketten gepfropft ist und einer die nur mit PSPE-Gel gefüllt ist	72
Abbildung 4.35: Permeabilitätswerte einer Membran, die mit PSPE-Ketten gepfropft und mit PNIPAAm-Hydrogel gefüllt ist, einer die nur mit PSPE-Ketten gepfropft ist und einer die nur mit PNIPAAm-Gel gefüllt ist.....	73
Abbildung 4.36: Siebkurven einer Membran, die mit PNIPAAm-Ketten und mit PSPE-Gel gefüllt ist (links) und einer Membran, die mit gepfropften PSPE-Ketten und mit PNIPAAm-Gel gefüllt ist (rechts)	74
Abbildung 4.37: Funktionalisierungsgrade von PSPE als erster Block in Abhängigkeit zur Zeit und PNIPAAm als zweiter Block (aus DMF gepfropft) nach einer Polymerisationszeit von 2 h.....	75
Abbildung 4.38: Funktionalisierungsgrade von PSPE als ersten Block in Abhängigkeit zur Zeit und PNIPAAm als zweiter Block (aus Methanol/Wasser gepfropft) nach einer Polymerisationszeit von 2 h.....	76
Abbildung 4.39: Der Funktionalisierungsgrad von PSPE wächst linear mit zunehmender Polymerisationszeit an.....	77
Abbildung 4.40: Funktionalisierungsgrad von PNIPAAm als zweiter Block auf einer zuvor mit PSPE gepfropften Membran und als erster Block auf einer vorbehandelten PET80-Basismembran	78
Abbildung 4.41: Hydrodynamische Schichtdicke einer PSPE-b-PNIPAAm Schicht (DG für PSPE 0.33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; DG für PNIPAAm 0.89 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) sowie des entsprechend gepfropften Homopolymers (DG für PNIPAAm 0.58 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und DG für PSPE 0.32 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) in PET Membranporen in Abhängigkeit zur Salzlösung und Temperatur.....	80
Abbildung 4.42: Hydrodynamischer Porendurchmesser der PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran (DG für PSPE 0.33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; DG für PNIPAAm 0.89 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) in Abhängigkeit zur Salzkonzentration (10 mmol/L und 100 mmol/L KClO_4) und Temperatur	81

Abbildung 4.43: Hydrodynamische Schichtdicken einer PSPE-b-PNIPAAm Schicht (DG für PSPE 0.33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; DG für PNIPAAm 0.89 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) in einer PET80 Membran bei Variation der Salzlösung.....	82
Abbildung 4.44: Änderung der hydrodynamischen Schichtdicke von PSPE-b-PNIPAAm in einer Membranpore bei einem konstanten DG von PSPE von 0,12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und Variation des DG von PNIPAAm	83
Abbildung 4.45: Siebkurven der PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran Z1 (DG PSPE 0,33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG PNIPAAm 0,89 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) in Wasser, KClO_4 (100 mmol/L) und KCl (1000 mmol/L) bei 25 °C und 40 °C.....	84
Abbildung 4.46: Kohlenstoffkonzentration des Permeats in Abhängigkeit der Zeit der PET-g-PSPE-b-PIPAAM Membran Z1 (DG PSPE 0,33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, DG PNIPAAm 0,89 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	84
Abbildung 4.47: Siebkurven von PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membranen mit unterschiedlichem DG für PSPE (Z1 = 0,33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, Z2 = 0,12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, Z3 = 0,13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) und für PNIPAAm (Z1 = 0,89 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, Z2 = 0,54 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, Z3 = 0,26 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	85
Abbildung 4.48: Schematische Darstellung der Synthese einer cogepfropften Struktur: ausgehend von Bromgruppen als Initiator (oben) und Brom- und Chlorgruppen (unten)	85
Abbildung 4.49: Funktionalisierungsgrade einer Membran mit cogepfropfter Struktur: PSPE bei variiert Zeit auf einer reinen Membran und PNIPAAm nach 2 Stunden auf einer zuvor mit PSPE modifizierten Membran	87
Abbildung 4.50: Normierte Chlor- und Brommengen auf Siliziumwafern nach einer Behandlung mit Thionylchlorid bei unterschiedlichen Bedingungen.....	88
Abbildung 4.51: Vergleich des Funktionalisierungsgrades einer Membran mit immobilisierten Chloralkyl- und Bromalkylgruppen und einer mit ausschließlich immobilisierten Bromalkylgruppen nach Pfropfung von PSPE und PNIPAAm	89
Abbildung 4.52: Korrigierte Permeabilität einer cogepfropften Membran und einer mit PSPE gepfropften bei RT und 40 °C. Es wurde auf einer mit Bromalkylgruppen immobilisierten Membran gepfropft	90
Abbildung 4.53: Schichtdicken einer PSPE-mix-PNIPAAm und einer nur mit PSPE gepfropften Membran mit einem DG von PSPE von 0,45 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	91
Abbildung 4.54: Korrigierte Permeabilität mit verschiedenen Salzlösungen bei 20 °C und 40 °C einer PSPE-mix-PNIPAAm Membran, welche aus einer mit Bromalkyl- und Chloralkylgruppen immobilisierten Membran gepfropft wurde.....	92
Abbildung 4.55: FTIR-Spektrum einer PE-Basismembran, sowie mittels PIGP mit PNIPAAm und PNIPAAm/PDMAEA gepfropften Membranen.....	94
Abbildung 4.56: Permeabilitätsmessung einer Membran mit aufgepfropften PNIPAAm-co-PDMAEA-Ketten bei pH 7 und pH 2	94
Abbildung 4.57: Korrigierte Permeabilität der mittels PIGP modifizierten Membranen in Wasser, KClO_4 und KCl.....	96
Abbildung 4.58: Korrigierte Permeabilität der mittels PIGP modifizierten Membranen bei verschiedenen KClO_4 -Konzentrationen bei 25 °C und 40 °C	96
Abbildung 5.1: Verwendete Initiatoren: a) Irgacure® 127, b) Darocur® 1173, c) Irgacure® 2959, d) Irgacure® 500 (Gemisch aus Irgacure® 184 und Benzophenon).....	100
Abbildung 5.2: Bildung von Ionenpaaren zwischen a) der Ammoniumgruppe des Polyzwitterions und einem ClO_4^- -Anion und b) der Sulfonatgruppe des Polyzwitterions und einem Ba^{2+} -Kation	110
Abbildung 5.3: Mechanismen beim Schrumpfen eines Gels in (I) der Mikrosynärese bei der Aggregate gebildet werden und (II) der Makrosynärese bei der das ganze Gel schrumpft und die Maschenweite verkleinert wird [126]	111

Abbildung 5.4: Hydrogelschicht auf der Membranoberfläche lässt im gequollenen Zustand aufgrund der größeren Maschenweite mehr Wasser bzw. Salzlösung durch als im kollabierten Zustand	112
Abbildung 5.5: Bildung von Assoziaten in unvernetzten Polymeren bei Unterschreitung der UCST von PSPE bzw. Überschreitung der LCST von PNIPAAm[86].....	113
Abbildung 5.6: Wachstum von PSPE-Ketten als erster Block mit CuBr als Katalysator und PNIPAAm-Ketten als zweiter Block mit CuCl als Katalysator.....	116
Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Tatsache, dass mit zunehmender Kettenlänge des gepfropften Polymers in den Poren sich der Abstand zwischen den aktiven Kettenenden verringert, was die Wahrscheinlichkeit für eine Kombination erhöht	117
Abbildung 5.8: Anhand der Überprüfung des Quellungsgrads eines PSPE-Gels wird bestätigt, dass PSPE in DMF stärker entquillt als in in einem Gemisch aus Methanol und Wasser (7/3).....	118
Abbildung 5.9: Vergleich der Schichtdickenänderung einer reinen PSPE und einer PSPE-b-PNIPAAm Schicht in verschiedenen Salzlösungen.....	121
Abbildung 5.10: Esterspaltung der immobilisierten Initiatorgruppe als mögliche Nebenreaktion der Chlorierung mittels Thionylchlorid.....	126
Abbildung 5.11: Cogefropfte Struktur wobei die Bürsten eines Polymertyps deutlich kürzer sind als die des anderen.....	128
Abbildung 5.12: Schematische Darstellung einer Pore mit gepfropften Ketten auf der Membranoberfläche und den Porenwänden: Beim Kollabieren der Ketten entsteht durch die langen Ketten eine Schicht, die die Pore teilweise bedeckt	132
Abbildung 5.13: Schematische Darstellung verschiedener Polymerstrukturen in einer Membranpore: a) Hydrogelnetzwerk mit statistischer Verteilung der Monomere, b) Gepfropfte Polymerketten mit statistischer Verteilung c), Gepfropfte Polymerketten mit Blockstruktur .	133
Abbildung 5.14: Schematische Darstellung verschiedener Polymerstrukturen in einer Membranpore: a) Interpenetrierende Stuktur mit gepfropftem PSPE-Ketten und einem PNIPAAm-Hydrogelnetzwerk, b) cogefropfte Struktur.....	134
Abbildung 9.1: ¹ H-NMR-Spektren einer reinen NIPAAm-Lösung (oben) und einer reinen PSPP-Lösung (unten).....	162
Abbildung 9.2: REM-Bilder einer Membranoberfläche nach dem UV-initiierten Pore-filling: dickere Gelschicht, welche vermutlich durch Faltenbildung während der Synthese entstanden ist (links) Falte, die sich über einen großen Teil der Membran zieht, (rechts) vergrößerte Darstellung der Falte: Polymeraggregate, die während der Trocknung entstanden sind	163
Abbildung 9.3: Permeabilität zur Abhängigkeit des Drucks einer PET-g-PSPE Membran mit einem DG PSPE 1,25 µg/cm ² : Die Permeabilität verläuft nicht linear zum Druck und bei Druckerhöhung bzw. Reduktion ergeben sich andere Werte, was beides für einen zu hohen DG der Membran spricht	164
Abbildung 9.4: Siebkurven einer PET-g-PSPE-b-PNIPAAm Membran in Wasser, KClO ₄ 100 mM und KCl 1000 mM bei 25 °C und 40 °C:.....	165

9.3 Publikationsliste

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften:

C. Gamerith, M. Gajda, A. Ortner, E. Herrero Acero, G. M. Guebitz, M. Ulbricht, Enzymatic hydrolysis of poly(ethyleneterephthalate) used for and analysed by pore modification of track-etched membranes, eingereicht an New Biotechnology, 2017.

M. Gajda, M. Ulbricht, Capillary pore membranes with grafted diblock copolymers showing ultrafiltration properties responding independently to ions and temperature, Journal of Membrane Science 514 (2016) 510 – 517.

M. Thomas, M. Gajda, C.A. Naini, S. Franzka, M. Ulbricht, M. N. Hartmann, Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) Brushes: pH-Dependent Switching Kinetics of a Surface-Grafted Thermoresponsive Polyelectrolyte, Langmuir, 31 (2015) 13426-13432.

M. Schade, S. Franzka, A. Schröter, F. Cappuccio, M. Gajda, V. Peinecke, A. Heinzl, N. Hartmann, "Chemical functionalization of carbon/polymer bipolar plate materials via oxygen plasma activation and subsequent silanization", Surface and Coatings Technology, 240 (2014) 255 – 260.

A. Wittmar, M. Gajda, D. Gautam, U. Dorfler, M. Winterer, M. Ulbricht, "Influence of the cation alkyl chain length of imidazolium-based room temperature ionic liquids on the dispersibility of TiO₂ nanopowders", Journal of Nanoparticle Research, (2013) 15, 1317–1326.

Mündliche Präsentation:

M. Gajda, "Ion and temperature responsive membranes based on PNIPAAm copolymers", Euromembrane 2015, Aachen.

9.4 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online - Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

9.5 Erklärung

Hiermit bestätige ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen angefertigt zu haben sowie alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet zu haben. Außerdem versichere ich diese oder eine ähnliche Arbeit noch nicht bei einer anderen Universität eingereicht zu haben.

Martyna Gajda

Essen, 13.03.2017